Ueber einige

Derivate der Dibenzalpropionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Mayr

aus Krumbach.

München 1899.

Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber einige

Derivate der Dibenzalpropionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Mayr

aus Krumbach.

ACAD. LDGD. BAT. BIBL.

München 1899.

Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

In dankbarer Erinnerung an

meine lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0110

Theoretischer Teil.

Ueber die Eigenschaften der Kohlenstoff-Doppelbindung in der offenen Kette ist man zur Genüge unterrichtet, soweit als einmal ungesättigte Körper in Betracht kommen. Hat man es dagegen mit Systemen von Doppelbindungen zu thun, so ist Allgemeines über etwaige Abweichungen im Verhalten solcher Doppelbindungen, verglichen mit isolirten Doppelbindungen, bis jetzt nicht ausgesprochen worden. Von besonderem Interesse ist hierbei wieder das Verhalten benachbarter Doppelbindungen nach dem Schema R=R—R=R. Hier kennt man einige Reaktionen, welche auf allgemeine Abweichungen solcher Systeme deuten. So scheinen Körper mit der Kette

$$\underset{1}{\text{CH}} = \underset{2}{\text{CH}} - \underset{3}{\text{CH}} = \underset{4}{\text{CH}} - \text{COOH}$$

stets in der Weise reduzirt zu werden, dass sich Wasserstoff an die 1,4 Kohlenstoff-Atome unter Herstellung einer neuen $\beta\,\gamma$ Doppelbindung anlagert.

Die Muconsäure z. B. wird durch Natriumamalgam in der Kälte zu $\beta\,\gamma$ Hydromuconsäure[1]) reduzirt:

$$\text{COOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$$
$$\rightarrow \text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}.$$

Ebenso geht die Sorbinsäure durch Reduktion in Hydrosorbinsäure[2]) über, für welche dann nachträglich auch die $\beta\,\gamma$ Doppelbindung festgestellt[3]) wurde:

$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$$
$$\rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}.$$

---

[1]) Rupe, A. 256, 26.
[2]) Fittig u. Barringer, A. 161, 309.
[3]) Fittig, A. 283, 50.

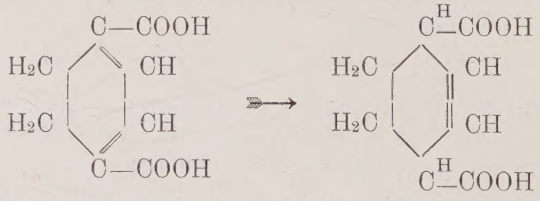
Aus der Cinnamenylacrylsäure erhält man durch Reduktion folgende Hydrocinnamenylacrylsäure[1]) (sogenannte Cinnamenylpropionsäure):

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - COOH$$
$$\Longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH.$$

Die Piperinsäure lässt sich zu α Hydropiperinsäure[2]) reduziren, welcher nach den Untersuchungen von Fittig[3]) und Regel[4]) wohl auch die βγ Doppelbindung zukommen dürfte:

$$C_6H_3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH_2 - CH = CH - CH = CH - COOH$$
$$\Longrightarrow C_6H_3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

Diesen angeführten Beispielen schliesst sich noch die △ 1,3 Dihydroterephtalsäure enge an; sie geht durch Reduktion in die △ 2 Tetrahydroterephtalsäure[5]) über:



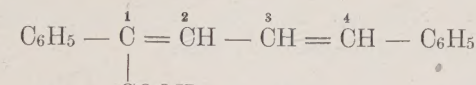
Hierher gehört auch das erste Reduktionsprodukt der Terephtalsäure, die △ 2,5 Dihydroterephtalsäure, vorausgesetzt natürlich, dass man dem Benzol die Kekulésche Formel zuschreibt.

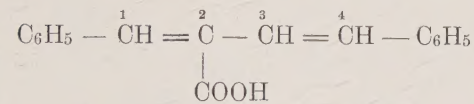
Befindet sich nun das Carboxyl zwischen 2 Doppelbindungen, so ändern sich die Verhältnisse wesentlich. v. Baeyer[6]) erhielt durch Reduktion der △ 1,5 Dihy-

---

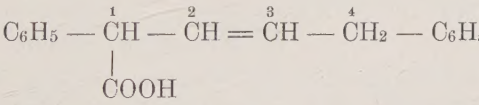
[1]) Perkin, J. 1877, 792; Fittig u. Hoffmann, A. 283, 308.
[2]) Foster, A. 124, 117.
[3]) Fittig u. Mielck, Ann. Chem. Pharm. 172, 162.
[4]) Regel, B. 20, 424.
[5]) v. Baeyer, A. 251, 306.
[6]) A. 251, 306.

droterephtalsäure mit Natriumamalgam die △ 2 Tetrahydroterephtalsäure. Und in jüngster Zeit haben Thiele und Meisenheimer[1]) speziell diesen Unterschied in der offenen Kette konstatirt. Sie haben ihre Studien an folgenden Ketten gemacht:

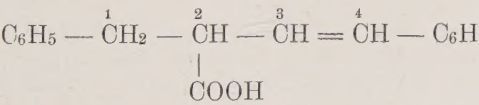




Körper I ist von Rebuffat aus Zimmtaldehyd und Phenylessigsäure dargestellt worden. Bei der Reduktion zeigt er natürlich keine Abnormität gegen die analogen Säuren. Wasserstoff lagert sich in 1,4 Stellung an:



Körper II ist die von Thiele vor kurzem hergestellte Dibenzalpropionsäure,[2]) bei welcher sich aber der Wasserstoff infolge der Stellung des Carboxyls an die 1,2 Doppelbindung anlagert und folgendes Reduktionsprodukt bildet:



Aus dieser Dibenzalpropionsäure erhielt Thiele[3]) unter Verlust zweier Wasserstoff-Atome durch Einwir-

---

[1]) Privatmitteilung.

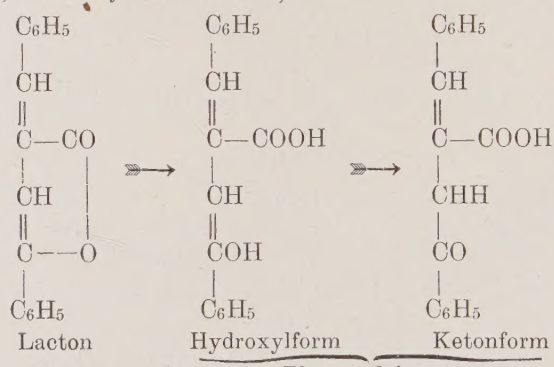
[2]) Die Säure ist noch nicht beschrieben worden; die notwendigen Angaben über sie und ihre Darstellung befinden sich im experimentellen Teil.

[3]) Privatmitteilung.

kung von Brom ein Lacton, welches als 1 Benzal-3-phenyl-βγ-crotonlacton zu bezeichnen ist:

$$C_6H_5 - CH = C - CH = C - C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\quad CO - - - - O$$

Durch Verseifen mit Kali gieng es in eine Ketonsäure, Phenacylzimmtsäure[1]) über:



der Phenacylzimmtsäure.

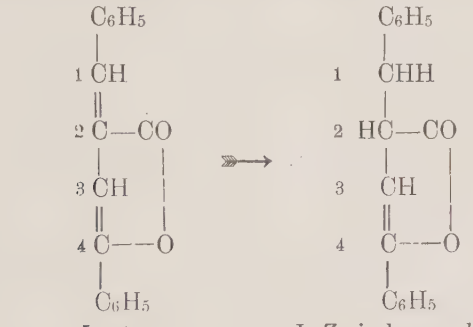
Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, die Additionsverhältnisse am Benzal-phenyl-crotonlacton zu studiren. Fernerhin sollte ich einen Körper isoliren und untersuchen, der sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Lactons fand und vermutlich ein Bromid der Dibenzalpropionsäure war.

Analog dem von Thiele und Meisenheimer beobachteten Falle wird auch im Benzal-phenyl-crotonlacton die 1,2 Doppelbindung reduzirt. Zunächst erhielt ich eine gesättigte Ketonsäure, welche als Phenacylhydrozimmtsäure erkannt wurde:

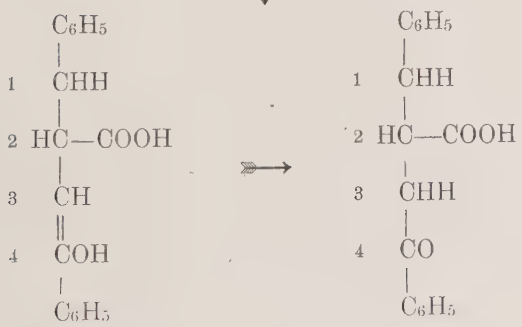
$$C_6H_5 - \overset{1}{C}H_2 - \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}O - C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad COOH$$

[1]) Die Ausbeute an Phenacylzimmtsäure wurde noch erheblich verbessert durch eine andere Verseifungsmethode, welche im experimentellen Teil beschrieben ist.

Im ersten Augenblicke mag die Bildung dieser Ketonsäure überraschend sein, allein der Reduktionsverlauf blickt doch ganz klar durch. Das Benzal-phenylcrotonlacton wird zunächst zu einem 3,4 ungesättigten Lacton reduzirt, welches sich zu der entsprechenden ungesättigten γ Oxysäure aufspaltet, und diese Säure lagert sich dann in ihre tautomere Ketonform um:



Lacton — I. Zwischenprodukt



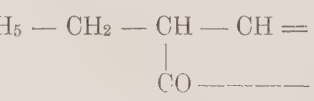
II. Zwischenprodukt — Phenacylhydrozimmtsäure.

Dass die Reduktion die 3,4 Doppelbindung affizirt, ist ausgeschlossen: es könnte sich dann in diesem Falle keine gesättigte Ketonsäure bilden, sondern es müsste eine ungesättigte Oxysäure entstehen. Würde eine vollständige Reduktion stattfinden, so müsste man wiederum eine Oxysäure erwarten, die aber dann gesättigt

wäre. Das Reduktionspropukt ist aber eine gesättigte Ketonsäure. Die Ketogruppe in der Phenacylhydrozimmtsäure ist zweifellos vorhanden, denn ihr Methylester reagirt sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons.

Die Reduktion des Benzalphenylcrotonlactons zu Phenacylhydrozimmtsäure wurde durch mehrstündiges Kochen in Eisessig mit verkpuferten Zinkspähnen erreicht. Von den beiden Zwischenprodukten, dem β ungesättigten Lacton und der entsprechenden γ Oxysäure, konnte bei dieser Reduktionsmethode keines erhalten werden. Dagegen gelang es, das erste davon auf einem anderen Wege kennen zu lernen.

Führt man nämlich die Reduktion nicht in der Wärme, sondern in der Kälte aus und in alcoholischer Lösung mit Mineralsäure und Zinkstaub, so wird auch analog dem vorigen Falle die 1,2 Doppelbindung angegriffen, der Lactonring bleibt jedoch intakt, und man erhält einen Körper, der als Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure anzusehen ist:



Diese Zusammengehörigkeit steht ausser Frage, denn sowohl durch alkoholisches Kali als auch durch verdünnte Säure wird dieses Lacton sehr leicht zu Phenacylhydrozimmtsäure aufgespalten. Andererseits erhält man ebendasselbe Lacton ausserordentlich leicht, fast momentan aus Phenacylhydrozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in der Kälte.

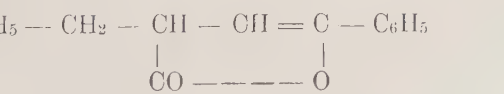
Dass dieses Lacton aber thatsächlich auch als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Phenacylhydrozimmtsäure aus Benzalphenylcrotonlacton mit Zinkspähnen und Eisessig entsteht, lässt sich auf einem indirekten Wege noch nachweisen. Kocht man es nämlich kürzere Zeit mit Eisessig, dem ganz wenig Wasser zugesetzt ist, so geht es glatt in Phenacylhydrozimmtsäure über. Daraus geht die intermediäre Bildung des 3,4 unge-

sättigten Lactons bei der Darstellung der Phenacylhydrozimmtsäure ganz deutlich hervor.

In beiden Reduktionsfällen findet also die Addition von Wasserstoff an den 1,2 Kohlenstoff-Atomen statt. Das dadurch entstehende 3,4 ungesättigte Lacton wird in dem einen Falle zu Phenacylhydrozimmtsäure aufgespalten, in dem anderen dagegen bleibt es erhalten.

Beim Studium der Phenacylhydrozimmtsäure wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass zwei ihr zugehörige Lactone existiren, ein labiles und ein stabiles. Das labile Lacton bildet kleine, fast weisse Nadeln, schmilzt bei 100°—101° und ist dasjenige, das sowohl aus Phenacylhydrozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäre in der Kälte entsteht, als auch direkt durch Reduktion von Benzalphenylcrotonlacton in der Kälte und in alkoholischer Lösung; es geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das andere Lacton über und wurde wegen dieser Umwandlungsfähigkeit labil genannt. Im Gegensatze hiezu steht dann das stabile Lacton, welches natürlich auch noch direkt aus der Phenacylhydrozimmtsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten werden kann. Das stabile Lacton bildet lang gestreckte farblose Blätter und schmilzt bei 67°.

Für das labile hochschmelzende Lacton steht die Konstitution unzweifelhaft fest. Nach seinen zwei Bildungsweisen — einerseits aus Benzalphenylcrotonlacton andererseits aus Phenacylhydrozimmtsäure – kann es nicht anders als β ungesättigt sein und muss folgende Konstitution haben:

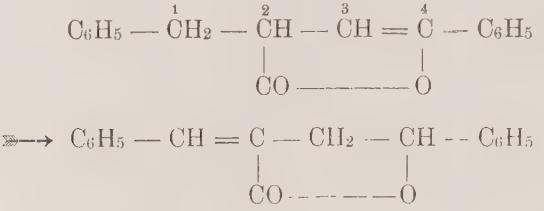


Es ist somit als 1 Benzyl-3-phenyl-βγ-croton lacton zu bezeichnen.

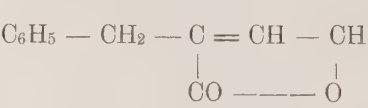
In welchem Verhältnisse steht nun das niedriger schmelzende, stabile Lacton dazu? Eine Stereoisomerie

ist nach unseren heutigen Anschauungen und Erfahrungen in diesem Falle undenkbar; da überdies beide Lactone das einfache Molekulargewicht haben, müssen sie structurisomer sein. Das stabile Lacton gehört auch unstreitig der Phenacylhydrozimmtsäure insofern an, als es beim Verseifen mit Kali oder Bromwasserstoff diese Säure liefert.

Dass die 3,4 Doppelbindung, welche dem labilen Lacton zukommt, nach der Umwandlung in die stabile Form sich in 1,2 Stellung findet;

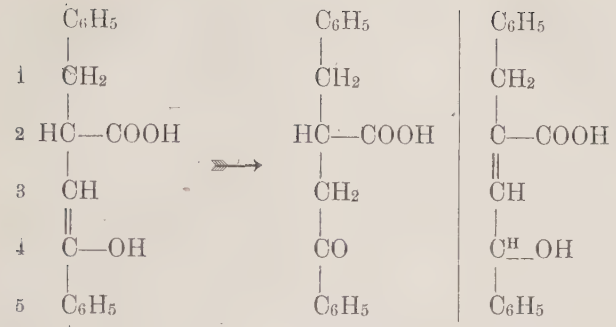


ist doch ausgeschlossen, und so bleibt eigentlich für das stabile Lacton nur die Annahme einer mittelständigen α Doppelbindung übrig:



Solche Lactone sind bis jetzt nicht näher bekannt geworden, und es ist von vorneherein schwer einzusehen, warum dieselben beim Verseifen nicht ungesättigte Oxysäuren, sondern gesättigte Ketonsäuren liefern sollten.

Wenn man sich die beiden Lactone vergegenwärtigt, — für das stabile die mittelständige α Doppelbindung angenommen — so sollte man bei ihrer Verseifung mit Kali zwei verschiedene Säuren erwarten:



Dem labilen Lacton entsprechende Zwischenform | Phenacylhydrozimmtsäure | Dem stabilen Lacton entsprechende Säure.

Wie schon erwähnt, ist dieses nicht der Fall, denn beiderseits bildet sich Phenacylhydrozimmtsäure. Dass die β ungesättigte Oxysäure, welche aus dem labilen Lacton zunächst entstehen muss, nicht existenzfähig ist, geht aus ihrer Umlagerung in Ketonsäure, Phenacylhydrozimmtsäure hervor. Was aber die α ungesättigte Oxysäure betrifft, so scheinen solche Körper noch viel weniger existiren zu können; in der ganzen Literatur findet sich wenigstens keine derartige Säure. Die Annahme wäre also nicht zu verwerfen, dass die α ungesättigte γ Oxysäure auch sofort in die gesättigte Ketonsäure übergeht. So liesse sich wenigstens die Bildung der Plenacylhydrozimmtsäure aus den beiden verschiedenen Lactonen erklären.

Eine Wanderung der Doppelbindung müsste auch bei der Behandlung des stabilen Lactons mit Bromwasserstoff-Eisessig stattfinden. Sowohl das labile wie auch das stabile Lacton gehen nämlich damit in Phenacylhydrozimmtsäure über.

Es lässt sich leicht begreifen, dass bei der Aufspaltung des Lactonringes, wenn eine Wanderung der Doppelbindung damit verknüpft ist, die Reaktion bei der α Doppelbindung schwerer vor sich gehen wird als bei der β Doppelbindung im Lacton. Dies ist auch bei dem stabilen Lacton der Fall. Während das labile bereits mit 5% Kali leicht gespalten wird, gelingt die

Reaktion bei dem stabilen Lacton mit 5⁰/₀ Kali schwer; leicht aber, wenn man 25⁰/₀ Kali anwendet. Das stabile Lacton bleibt auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig intakt, während das labile Lacton sofort in Phenacylhydrozimmtsäure übergeht. Obwohl beide Lactone Kaliumpermanganat sofort entfärben, ist ferner ihr Verhalten gegen Brom sehr verschieden. Das labile absorbirt Brom schon in der Kälte unter Bromwasserstoff-Entwicklung, das stabile dagegen wird sowohl in der Kälte als auch in der Wärme von Brom nicht verändert. Läge eine Stereoisomerie vor, die allerdings nicht zu erklären wäre, so könnte doch diese Thatsache schwer damit vereinbart werden. Ueberdies ist bei allen stereoisomeren Körpern die Erfahrung gemacht worden, dass bei der Umwandlung der labilen Form in die stabile der Schmelzpunkt steigt. Im vorliegenden Falle sinkt er dagegen.

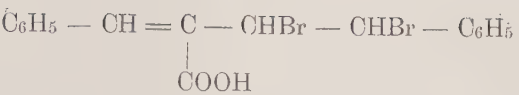
Versuche, das stabile Lacton auf irgend eine andere Weise zu einer ungesättigten Oxysäure aufzuspalten, hatten keinen Erfolg. Wäre dieses Ziel erreicht worden, so hätte das die Strukturisomerie der beiden Lactone entscheiden müssen, denn das β ungesättigte Lacton gibt ja keine ungesättigte Oxysäure, da diese sich sofort in die gesättigte Ketonsäure umlagert.

Der Beweis für die mittelständige α Doppelbindung im stabilen Lacton lässt sich jedoch auf eine andere Weise erbringen. Zuvor müssen aber noch zwei neue Körper Erwähnung finden.

Der in der Mutterlauge von der Darstellung des Benzalphenylcrotonlactons sich befindliche Körper erwies sich, wie schon von Thiele vermutet wurde, als ein Dibenzalpropionsäuredibromid. Dieses Dibromid geht mit Soda oder Acetaten schon in der Kälte in ein Bromlacton — Phenacylbromhydrozimmtsäurelacton — über. Ein Bromatom muss also in dem Dibromid in γ Stellung zum Carboxyl sich befinden. Für diesen Fall sind nur folgende 2 Formeln für dasselbe denkbar:

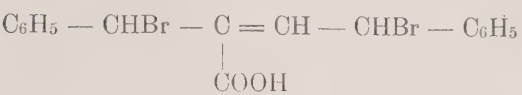
$$C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}} - CH = CH - C_6H_5$$

Dibenzalpropionsäure



Formel I

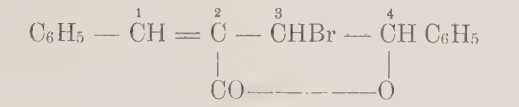
für Dibenzalpropionsäuredibromid



Formel II

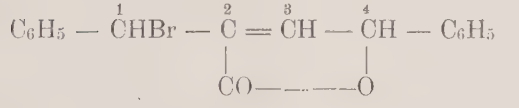
für Dibenzalpropionsäuredibromid.

Für das Bromlacton würden sich naturgemäss folgende Formeln ergeben:



Formel I

für Bromlacton



Formel II

für Bromlacton.

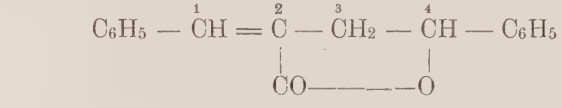
In diesem Bromlacton lässt sich mit Zinkstaub und Mineralsäure in der Kälte und in alkoholischer Lösung Brom sehr leicht gegen Wasserstoff ersetzen. Bei dieser Substitution findet keine Umlagerung statt. Es wäre eine solche allerdings möglich:

1. bei Gegenwart von Chlorzink, wenn man also die Reaktion mit Salzsäure und Zinkstaub ausführt. Dass diese Möglichkeit aber nicht zutrifft, geht daraus hervor, dass die Reaktion bei Gegenwart von Schwefelsäure und Zinkstaub genau ebenso verläuft.

2. Das Bromlacton spaltet sehr leicht Bromwasserstoff ab und geht dadurch in Benzalphenylcrotonlacton über. Dementsprechend könnte also das Bromlacton auch bei der Substitution zunächst in Benzalphenylcroton-

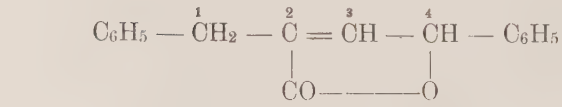
lacton sich verwandeln, das dann seinerseits der Reduktion unterworfen würde. Es läge dann keine Substitution, sondern eine versteckte Reduktion vor. Nun wird aber das Benzalphenylcrotonlacton, wie bereits erwähnt, mit Zinkstaub und Mineralsäure in alkoholischer Lösung und in der Kälte — genau dieselben Bedingungen wie bei der Substitution von Brom gegen Wasserstoff im Bromlacton — zu dem β ungesättigten, labilen Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure reduzirt. Würde also das Bromlacton zunächst in Benzalphenylcrotonlaton übergeführt und letzteres der Reduktion unterworfen, so müsste ebenfalls das β ungesättigte Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure entstehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, und somit kann auch eine derartige Umlagerung bei der Substitution nicht vor sich gehen.

Für das bromfreie Lacton können also nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen:



Formel III

für das bromfreie Lacton



Formel IV

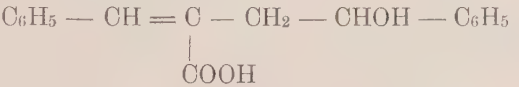
für das bromfreie Lacton.

Dieses entbromte Lacton ist nun indentisch mit dem stabilen Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch darin, dass es mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte in die Ketonsäure, Phenacylhydrozimmtsäure verwandelt wird.

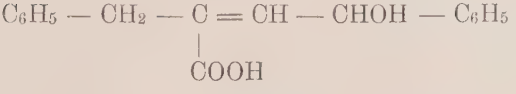
Infolge dieser Bildungsweise aus Dibenzalpropionsäuredibromid resp. Bromlacton kann dem stabilen Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure keinesfalls eine β γ Doppelbindung zukommen, sondern es muss die

Formel III oder IV haben. Daher können auch die beiden Lactone der Phenacylhydrozimmtsäure nicht stereoisomer sein, da für das labile Lacton die β γ Doppelbindung feststeht und dieselbe in den Formeln III und IV nicht vorkommt. Weiterhin folgt daraus, dass die Umwandlung des stabilen Lactons in eine Ketonsäure, Phenacylhydrozimmtsäure, statt der zu erwartenden ungesättigten Oxysäure mit einer Umlagerung verbunden sein muss.

Die Frage, welche von den beiden Formeln dem stabilen Lacton zukommt, ist nicht schwer zu entscheiden. Denn einerseits wäre die Umlagerung einer der Formel IV entsprechenden Oxysäure in Ketonsäure doch viel wahrscheinlicher als die einer Oxysäure, die sich von der Formel III ableitet:

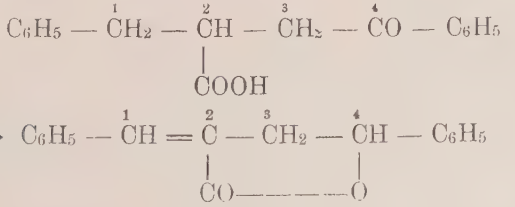


Formel III entsprechende Oxysäure.



Formel IV entsprechende Oxysäure.

Fittig hat ja auch ähnliche Verhältnisse an der Phenyloxycrotonsäure konstatirt, die sehr leicht in Benzoylpropionsäure übergeht.[1]) Andererseits könnte doch unmöglich die Annahme gemacht werden, dass die Phenacylhydrozimmtsäure, eine gesättigte γ Ketonsäure, nach dem Lactonisiren die Doppelbindung an den 1,2 Kohlenstoff-Atomen trägt:

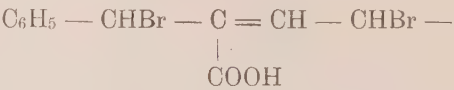


[1]) A. 299, 1.

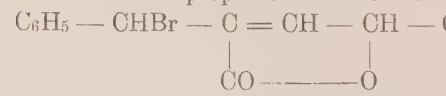
Das stabile Lacton lässt sich auch mit Kali oder Bromwasserstoffsäure wieder leicht in Ketonsäure verwandeln.

Ueberdies hat aber auch Thiele[1]) in allerjüngster Zeit durch Reduktion der Phenacylhydrozimmtsäure in schwach soda-alkalischer Lösung mit verkupfertem Zinkstaub das 1 Benzal-3-phenylbutyrolacton erhalten, das der Formel III entspricht. Letzteres bildet aus Aether krystallisirt feine Nadeln, schmilzt bei 126—126,5° und gibt beim Verseifen keine Ketonsäure, sondern eine Oxysäure, die sich sehr leicht wieder lactonisirt. Die Formel III ist also für das stabile Lacton vollkommen ausgeschlossen.

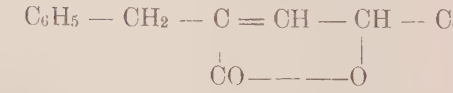
So ergibt sich der zwingende Schluss, dass dem stabilen Lacton eine mittelständige α Doppelbindung zukommt. Daraus muss weiterhin der Rückschluss gemacht werden, dass im Bromlacton Brom sich am Kohlenstoff 1 befindet, und dass das Dibenzalpropionsäuredibromid die beiden Bromatome in 1,4 Stellung trägt. Die Formeln für diese Körper sind also endgiltig folgende:



Dibenzalpropionsäuredibromid



Bromlacton

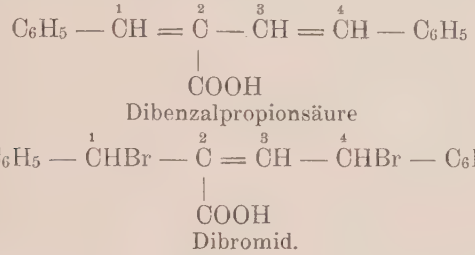


Stabiles Lacton—1 Benzyl-3-phenyl-αβ-crotonlacton

An die Konstitution des Dibenzalpropionsäuredibromids und des Bromlactons knüpfen sich bemerkenswerte Thatsachen. Die Addition von Brom an der Dibenzalpropionsäure verläuft also in einem anderen

[2]) Privatmitteilung.

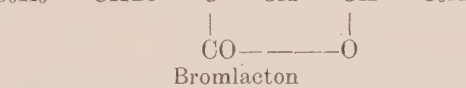
Sinne als die von Wasserstoff. Letzterer affizirt die 1,2 Kohlenstoff-Doppelbindung, während sich Brom an die 1,4 Kohlenstoff-Atome anlagert, wobei die zwei endständigen Doppelbindungen in eine einzige mittelständige Doppelbindung übergehen:



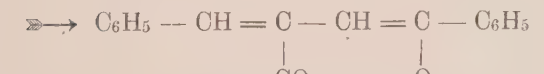
Dibenzalpropionsäure

Dibromid.

Die umgekehrte Reaktion vollzieht sich bei der Bromwasserstoff-Abspaltung im Bromlacton; diese geschieht über die mittelständige Doppelbindung hinweg unter Herstellung zweier neuen endständigen Doppelbindungen:

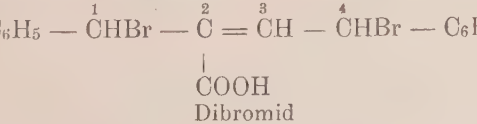


Bromlacton

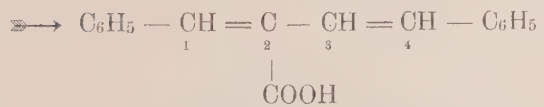


Benzalphenylcrotonlacton.

Wird das Dibenzalpropionsäuredibromid mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, so wird unter Verlust der Bromatome die Dibenzalpropionsäure zurückgebildet:



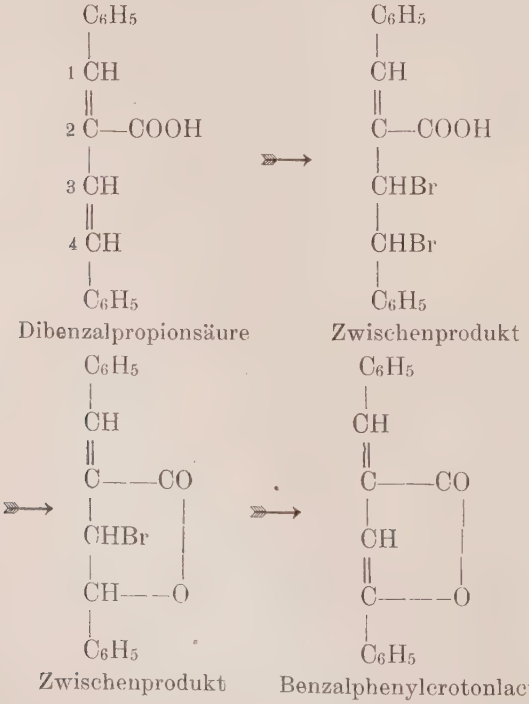
Dibromid



Dibenzalpropionsäure.

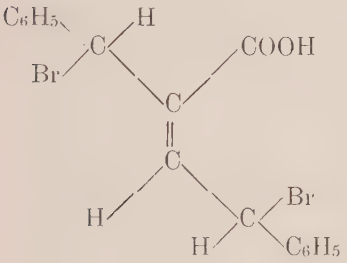
Die Bromatome fallen also ab unter Herstellung zweier neuen endständigen Doppelbindungen. Analoge Reaktionen muss man in dem Uebergang der △ 2,5 Dihydroterephtalsäure in Terephtalsäure und des Dihydrocollidindicarbonsäureesters in Collidindicarbonsäureester erblicken, insoferne man natürlich dem Benzol die Kekulé'sche Formel zuschreibt.

Die Frage dürfte auch noch erörtert werden, wie bei der Bromirung der Dibenzalpropionsäure die Bildung des Benzalphenylcrotonlactons zustande kommt, nachdem Brom in dem einen Falle in 1,4 Stellung geht. Es dürfte nicht ganz ausgeschlossen sein, dass neben der 1,4 Addition Brom auch noch die 3,4 Doppelbindung sättigt; ein derartiger Körper könnte durch doppelte Bromwasserstoff-Abspaltung in Benzalphenylcrotonlacton übergehen:

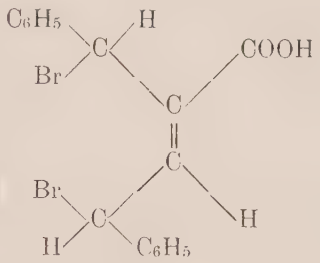


Es liegen jedoch keinerlei Beweise für diesen Mechanismus der Reaktion vor.

Die Bildung des Benzalphenylcrotonlactons könnte auch in einer „Cis“ und „Trans“ Form ihre Erklärung finden:

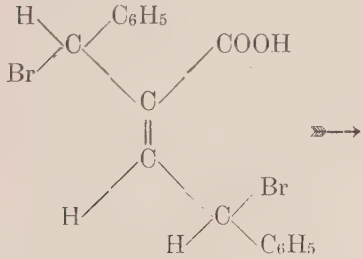


„Trans“ Form für das Dibromid

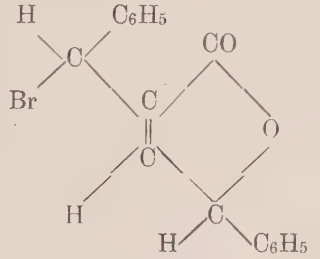


„Cis“ Form für das Dibromid.

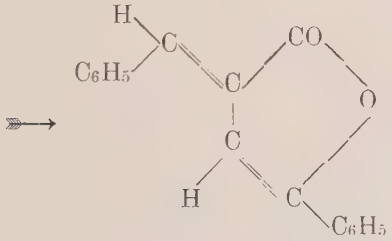
Die „Trans“ Form wäre dann vielleicht zur Bildung von Benzalphenylcrotonlacton unter doppelter Bromwasserstoff-Abspaltung eher geneigt als die „Cis“ Form:



„Trans“ Form



Zwischenprodukt

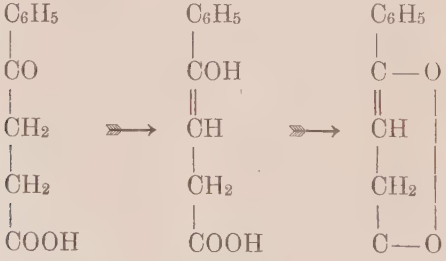


Benzalphenylcrotonlacton.

Die Abspaltung von H Br über die doppelte Bindung hinweg wäre leicht denkbar, nachdem durch den Uebergang von Bromlacton (aus Dibenzalpropionsäuredibromid) in Benzalphenylcrotonlacton ein solcher Fall erwiesen ist.

Ein solcher Reaktionsverlauf ist aber wenig wahrscheinlich, da ja das Dibenzalpropionsäuredibromid, dem dann die „Cis“ Form zukäme, auch sehr leicht in oben erwähntes Bromlacton übergeht.

Mit dem Nachweis eines α ungesättigten Lactons, das beim Spalten des Ringes in eine gesättigte Ketonsäure übergeht, müssen sich Zweifel ergeben über die Konstitution der Lactone, die bis jetzt infolge ihrer Umwandlung in γ Ketonsäuren als β ungesättigte Lactone angesehen wurden. So z. B. geht die Benzoylpropionsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein ungesättigtes Lacton über, dem infolge dieser Bildungsweise eine β Doppelbindung zugeschrieben wird:



Benzoylpropionsäure Hydroxylform Lacton.

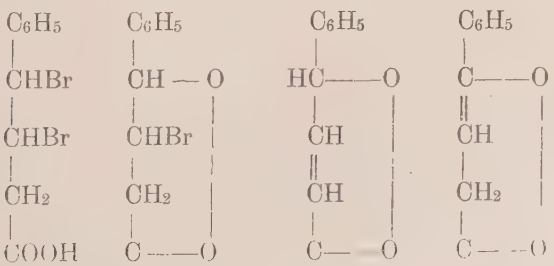
Diese Konstitutionsformel ist also jetzt in Frage gestellt, solange nicht ein anderer Nachweis für die β Doppelbindung im Benzoylpropionlacton erbracht wird. Unter Anlehnung an die Verhältnisse bei der Phenacylhydrozimmtsäure wurden zunächst Versuche gemacht, ein neues Benzoylpropionlacton darzustellen. Kugel[1]) hat die Lactonisirung durch Kochen mit

[1]) Kugel, A. 299 (1), 54.

Essigsäureanhydrid bewirkt, dabei sehr schlechte Ausbeuten gehabt (ca 20% der Theorie), und starke Verschmierung beobachtet. Gerade letztere Eigenschaft deutet vielleicht darauf hin, dass ein primär gebildetes Lacton weiter verändert wurde. Lactonisirt man jedoch die Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure in der Kälte, so entsteht kein neues, sondern das bereits bekannte Lacton. Nebenbei bemerkt, geht die Lactonisirung auf diese Weise viel einfacher und schneller vor sich und liefert bessere Ausbeuten.

Ebenso waren Versuche, das bekannte Benzoylpropionlacton in ein zweites umzulagern, ohne Erfolg.

Die Möglichkeit zu einem neuen Lacton zu gelangen, bot dann die Phenyldibrombuttersäure. Diese hätte durch doppelte Bromwasserstoff-Abspaltung in den gewünschten Körper übergehen können. Mit Hilfe von Diaethylanilin ist auch die vollständige Entziehung von H Br gelungen, allein es hat sich das alte Lacton wieder gebildet. Dieser Umstand kann jedoch keineswegs die β Doppelbindung im Benzoylpropionlacton beweisen; denn eine Bromwasserstoff-Abspaltung ist sowohl nach der α als auch nach der β Seite hin möglich; das Benzoylpropionlacton könnte somit nach dieser Bildungsweise ebenso gut α wie β ungesättigt sein. Folgende Formeln werden den Zusammenhang klar stellen:



Phenyldibrom-buttersäure | Zwischenprodukt | Abspaltung von HBr nach der α Seite | β Seite

Ein Schluss wäre nur dann zu ziehen gewesen, wenn ein anderes Lacton als das schon bekannte entstanden wäre.

Von der Phenyloxycrotonsäure ausgehend müsste sich ein ungesättigtes Lacton darstellen lassen, dem unstreitig die α Doppelbindung zukäme. Die Phenyloxycrotonsäure bildet nämlich ein Dibromid[1]), dessen Konstitution feststeht:

$$C_6H_5 - CH = CH - CHOH - COOH$$

Phenyloxycrotonsäure

$$\longrightarrow C_6H_5 - CHBr - CHBr - CHOH - COOH$$

Dibromid.

Ersetzt man in diesem Dibromid das alkoholische Hydroxyl auch noch durch Brom, sodass eine Phenyltribrombuttersäure entsteht:

$$C_6H_5 - CHBr - CHBr - CHBr - COOH$$

so müsste diese Säure in ein Dibromlacton von folgender Formel überzuführen sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{|}{CH} - CHBr - \underset{|}{CHBr} \\ \qquad\quad O \text{———————} CO \end{array}$$

In diesem Lacton stünden die beiden Bromatome in o Stellung und würden jedenfalls leicht abfallen. Man käme dann zu einem α ungesättigten Lacton, welches von dem bekannten Benzoylpropionlacton entweder verschieden oder identisch mit demselben sein müsste. Im ersteren Falle wäre dann das Benzoylpropionlacton β ungesättigt, im letzteren dagegen α ungesättigt.

Der angedeutete Weg ist auch betreten worden, aber leider sind die Versuche vorderhand daran gescheitert, dass es nicht gelungen ist, aus Phenyloxycrotonsäure eine Phenyltribrombuttersäure herzustellen. Mit 80% Bromwasserstoffsäure reagirt das alkoholische Hydroxyl nicht; mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht ein Acetylderivat, indem H im Hydroxyl durch CH_3CO er-

---

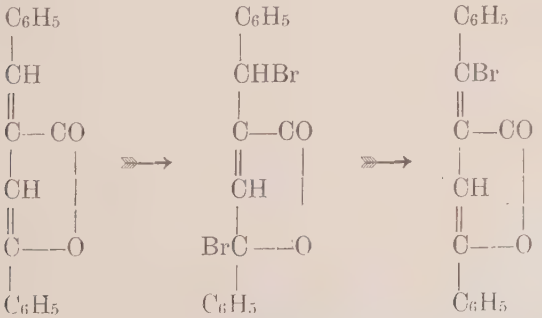
[1]) Fittig u. Petkow, A. 299 (1), 26.

setzt wird. Dieses geht daraus hervor, dass Phenyloxycrotonsäuredibromid mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 in der Kälte dieselbe Acetylverbindung liefert. Mit Bromphosphor wurde bis jetzt auch nicht das gewünschte Ziel erreicht. Die Versuche, eine Phenyltribrombuttersäure herzustellen, sollen jedoch fortgesetzt werden, um auf dem oben bezeichneten Wege weiter gehen zu können.

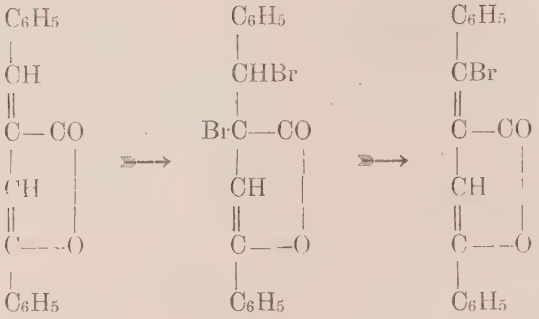
Wie bereits erwähnt, addirt die Dibenzalpropionsäure unter Bildung von Dibromid Brom in 1,4 Stellung. Bei dem Benzalphenylcrotonlacton liegen die Verhältnisse nicht so klar. Lässt man nämlich Brom auf Benzalphenylcrotonlacton in Eisessiglösung einwirken, so wird Brom unter HBr Abspaltung sofort addirt, und man erhält eine gebromte Ketonsäure, welche sich als Phenacylbromzimmtsäure erwies:

$$C_6H_5 - CBr = \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CO - C_5H_5$$

Die Aufspaltung des Lactonringes zu Ketonsäure vollzieht sich natürlich wieder unter der intermediären Bildung von γ Oxysäure. Was die Anlagerung von Brom und die Abspaltung von Bromwasserstoff betrifft, so können diese in zwei Richtungen vor sich gehen:



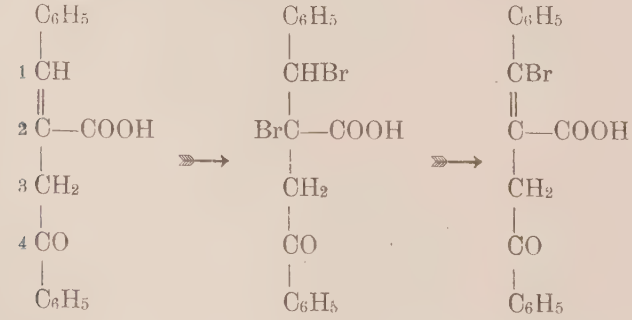
1. Möglichkeit.



2. Möglichkeit.

Nach 1 würde eine 1,4 Addition von Brom stattfinden, und HBr sich über die doppelte Bindung hinweg wieder abspalten.

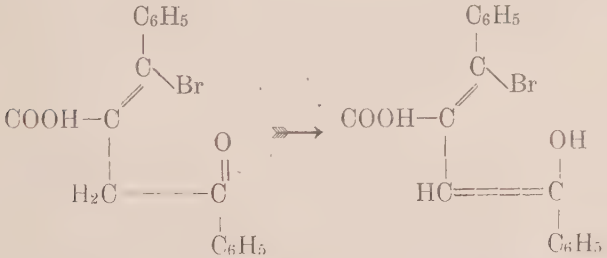
Nach II wäre aber die Bromaddition in 1,2 Stellung erfolgt. Welcher Fall thatsächlich zutrifft, kann nicht entschieden werden. Sicher ist aber jedenfalls, dass der Phenacylbromzimmtsäure die aufgestellte Konstitution zukommt. Dass sie ein Derivat der Phenacylzimmtsäure ist, geht daraus hervor, dass sie auch beim Bromiren der letzteren entsteht. Hiebei muss die Addition von Brom und Abspaltung von HBr an den 1,2 Kohlenstoff-Atomen vor sich gehen:



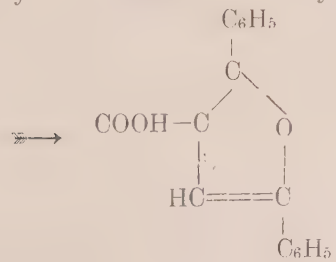
Phenacylzimmtsäure — Zwischenprodukt — Phenacylbromzimmtsäure.

was ja auch die Bildung der Phenacylbromzimmtsäure aus Benzalphenylcrotonlacton nach der zweiten Möglich-

keit wahrscheinlicher macht. Die Phenacylbromzimmtsäure hat auch eine typische Reaktion mit der Phenacylzimmtsäure gemeinsam. Letztere löst sich nämlich in Soda farblos auf, nach Zusatz von Natronlauge tritt aber eine intensive Gelbfärbung ein, welche auf Zusatz von Chlorammonium sofort wieder verschwindet. Dieselbe Reaktion zeigt auch die Phenacylbromzimmtsäure, doch macht sich bereits eine Eigentümlichkeit bemerkbar. Die Gelbfärbung verschwindet nämlich nach einigen Minuten auch ohne Zusatz von Chlorammonium. Es rührt dies von einer Bromwasserstoff-Abspaltung her, wobei die Phenacylbromzimmtsäure in ein Furanderivat übergeht. Am besten erhält man letzteres durch blosses Erhitzen der Phenacylbromzimmtsäure im Reagensrohr. Diese Furanbildung entscheidet auch den Ort des Bromatoms in der Phenacylbromzimmtsäure. Die entstehende Säure ist die von Paal und Kapf[1]) bereits aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure hergestellte $\alpha\alpha^1$ Diphenylfuran-β-carbonsäure. Ihre Bildung aus Phenacylbromzimmtsäure kann nur so vor sich gehen, dass letztere in ihrer Hydroxylform auf folgende Weise reagirt:



Phenacylbromzimmtsäure — Hydroxylform



Furanderidat.

[1]) B. 21, 1489.

Dass die Bromwasserstoff-Abspaltung bei der Phenacylbromzimmtsäure unter Ringschluss erfolgt, ist schon daran zu erkennen, dass die bromfreie Säure sich vollkommen gesättigt verhält. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie Benzoesäure. Ihre Identität mit der $\alpha\alpha^1$ Diphenylfuran-β-carbonsäure von Paal und Kapf ist zweifellos. Diese Autoren haben ihre Säure sehr gut charakterisirt. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 217°, das Natriumsalz reagirt nach ihren Angaben mit Metallsalzen unter Bildung charakteristischer Niederschläge, und der Aethylester schmilzt bei 82°. Die aus Phenacylbromzimmtsäure erhaltene Säure zeigt dieselben Eigenschaften. Sie schmilzt ebenfalls bei 217°, ihr Natriumsalz gibt ferner mit Metallsalzen dieselben Fällungen, wie sie Paal und Kapf beschreiben, und auch der Schmelzpunkt des Aethylesters stimmt überein. Vorher hatte ich schon den Methylester hergestellt, der merkwürdigerweise niedriger als der Aethylester schmilzt. Die Esterifizirung geht aber keineswegs mit einer Sprengung des Furanringes vor sich, denn sowohl der Methyl- wie Aethylester liefern beim Verseifen wieder die entsprechende Säure zurück.

Wird das Benzalphenylcrotonlacton statt in Eisessig in Chloroform unter Ausschluss von Wasser bromirt, so entsteht keine gebromte Ketonsäure, sondern ein gebromtes Lacton von der Formel $C_{17}H_{11}BrO_2$. Der Gedanke liegt nahe, dass das Brom in diesem Körper dieselbe Stellung hat wie in der Phenacylbromzimmtsäure:

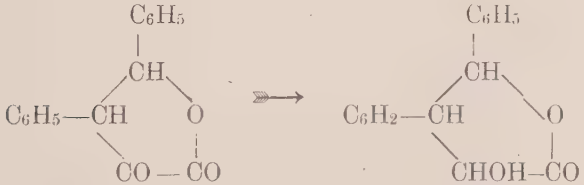
$$C_6H_5 - CBr = C - CH = C - C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CO - - - - - O$$

Ein Beweis für diese Konstitution konnte bis jetzt nicht erbracht werden. Dasselbe Lacton müsste allerdings aus der Phenacylbromzimmtsäure herzustellen sein.

Ich habe auch diesbezügliche Versuche gemacht, konnte aber keinen einheitlichen Körper bekommen. Obige Formel muss daher dahingestellt sein, umsomehr, da bei der Bromirung des Benzalphenylcrotonlactons in Chloroform noch ein zweiter Körper sich bildet, der noch nicht rein erhalten werden konnte, aber weiter untersucht werden soll.

Nachtrag.

Vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen und niedergeschrieben, als Erlenmeyer und Lux[1]) in den Berichten d. D. chem. Gesellschaft über 2 stereoisomere Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolactone und über eine denselben isomere Oxysäure Mitteilung machten. α Oxo-βγ-diphenylbutyrolacton wurde von denselben der Reduktion unterworfen 1) mit Natriumamalgam, 2) mit Zinkstaub und Eisessig. Im ersteren Falle erhielten sie die 2 erwähnten Hydroxylactone:



α-Oxo-βγ-diphenylbutyrolacton — Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolacton.

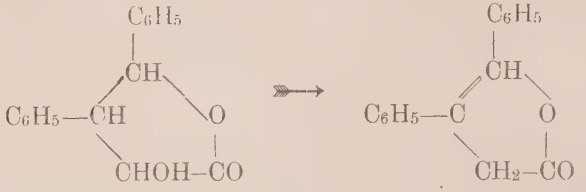
im anderen Falle neben β γ Diphenylcrotonlacton und Desylessigsäure eine den Hydroxylactonen und der Desylessigsäure isomere Oxysäure, $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 125°.

---

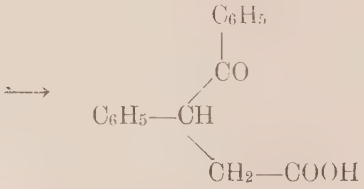
[1]) B. 31, 2230.

Die beiden Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolactone gehen durch Wasser-Abspaltung in β γ-Diphenylcrotonlacton und dann weiter in eine γ Ketonsäure, Desylessigsäure, über:

(Nach Erlenmyer)



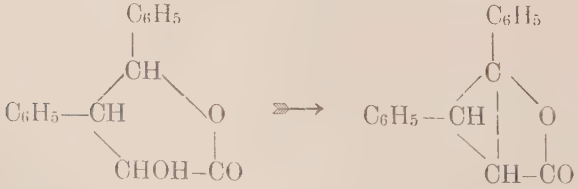
Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolacton βγ Diphenylcrotonlacton



Desylessigsäure.

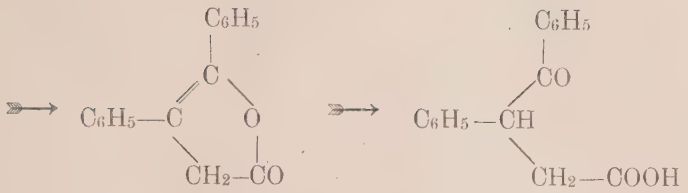
Aus der Oxysäure $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 125°, erhielten die Autoren ebenfalls βγ Diphenylcrotonlacton und Desylessigsäure.

Die Wasserabspaltung in den Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolactonen soll nach der Ansicht von Erlenmeyer unter der intermediären Bildung eines Trimethylenringes vor sich gehen:



Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolacton

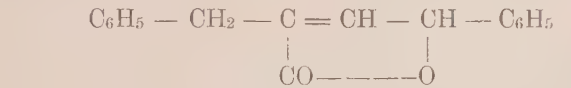
Zwischenprodukt



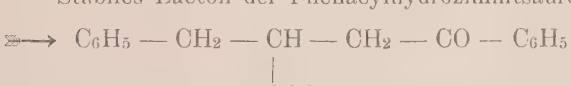
βγ Diphenylcrotonlacton — Desylessigsäure.

Diese Meinung wird natürlich von der Annahme geleitet, dass das βγ Diphenylcrotonlacton β ungesättigt ist.

Die vorliegende Arbeit gibt den Nachweis, dass ein α ungesättigtes Lacton in eine γ Ketonsäure übergeht:



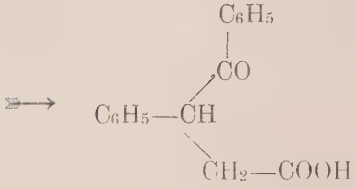
Stabiles Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure



Phenacylhydrozimmtsäure.

Diese Thatsache muss zu einer anderen Erklärung über die Bildung des βγ Diphenylcrotonlatons resp. der Desylessigsäure aus Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolacton führen. Es ist viel wahrscheinlicher, dass das Hydroxyl sich nicht, wie Erlenmeyer annimmt, mit dem γ Wasserstoffatom abspaltet unter Bildung des Trimethylenringes, sondern mit dem β Wasserstoffatom, und dass das βγ Diphenylcrotonlacton nicht β, sondern α ungesättigt ist:

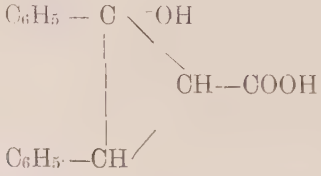
Hydroxybutyrolacton — Diphenylcrotonlacton



Desylessigsäure.

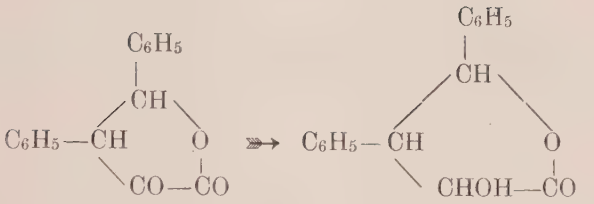
Die Annahme, dass dem bis jetzt bekannten Diphenylcrotonlacton eine α Doppelbindung zukommt, ist umsomehr wahrscheinlicher, da Thiele[1]) jüngst aus der Desylessigsäure durch Lactonisiren mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure in der Kälte als erstes Umwandlungsprodukt ein neues Diphenylcrotonlacton erhalten hat, das nach seiner Bildungsweise jedenfalls eine β Doppelbindung enthält. Dieses neue Lacton schmilzt bei 100°, gibt beim Verseifen Desylessigsäure und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das bis jetzt bekannte Diphenylcrotonlacton vom Smp. 151°. Das Resultat vorliegender Arbeit findet also durch die analogen Verhältnisse bei der Desylessigsäure die beste Bestätigung.

Für die Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 125°, nimmt Erlenmeyer unter Vorbehalt folgende Konstitution an:



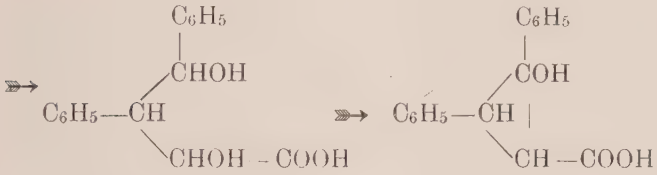
Ihre Bildung aus α Oxo-βγ-diphenylbutyrolacton erklärt er sich auf folgende Weise:

[1]) A. 303, 217.



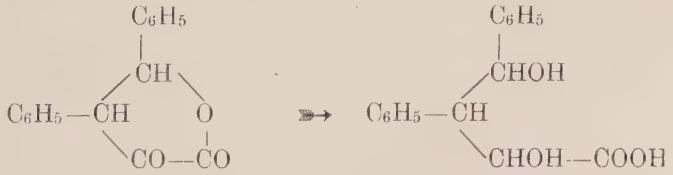
α Oxo—βγ-diphenylbutyrolacton

Hydroxy—βγ-diphenylbutyrolacton



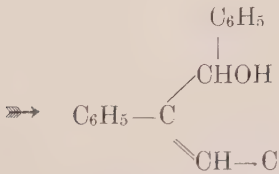
Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 125°

Wie für die Bildung des βγ-diphenylcrotonlactons aus Hydroxy-βγ-diphenylbutyrolacton im Gegensatz zu Erlenmeyer die Abspaltung von Wasser in αβ-Stellung für wahrscheinlicher gilt, so würde sich auch für die Bildung der Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 125°, ein analoger Reaktionsverlauf und eine α-Doppelbindung ergeben:



α Oxo—βγ-diphenylbutyrolacton

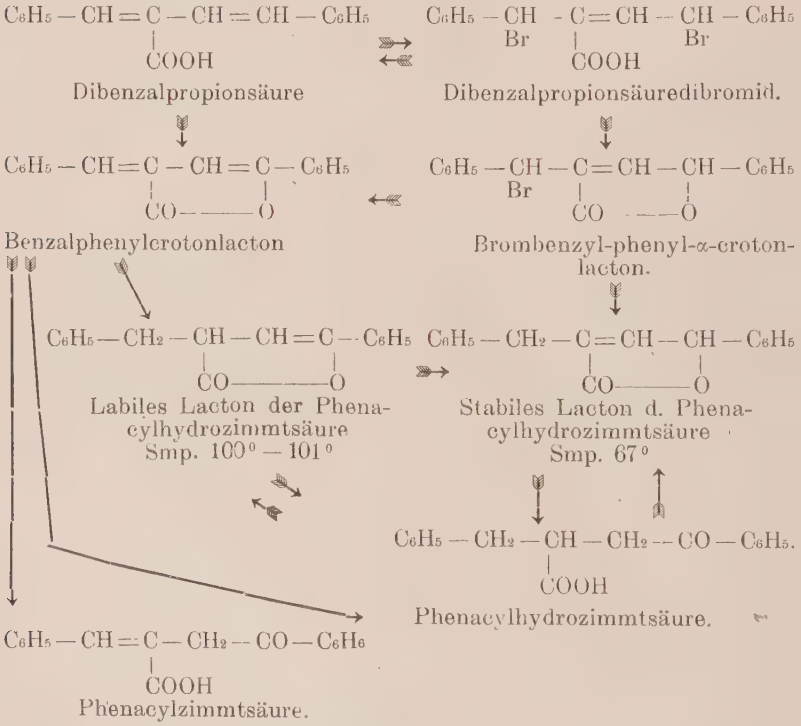
Zwischenprodukt



Säure $C_{16}H_{14}O_3$ Smp. 125°

Die Formel würde auch mit dem Uebergang in α ungesättigtes βγ-Diphenylcrotonlacton im Einklang stehen. Es wäre dies zugleich der erste Fall für eine α ungesättigte Oxysäure.

Nachstehendes Schema möge zur besseren Uebersicht über die Derivate der Dibenzalpropionsäure dienen.



Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Dibenzalpropionsäure.

$$C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} - CH = CH - C_6H_5$$

Thiele stellte diese Säure nach der Perkin'schen Reaktion durch Condensation von Benzaldehyd mit phenylisocrotonsaurem Natron bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid dar. Er erhielt aus 50 gr Natriumsalz ungefähr die gleiche Gewichtsmenge an reiner Dibenzalpropionsäure, also ca. 73% der Theorie. Als Nebenprodukt bekam er den schon von Rebuffat[1]) beschriebenen Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien.

Ich habe noch Versuche angestellt, die Ausbeute an Dibenzalpropionsäure zu erhöhen. Aber weder durch Anwendung der Kugelmühle noch durch andere Temperaturen ist mir das gelungen. Das Eintropfen von Essigsäureanhydrid hatte ebenso wenig Erfolg. Die Dibenzalpropionsäure wird somit am besten nach der von Thiele mitgeteilten Vorschrift dargestellt:

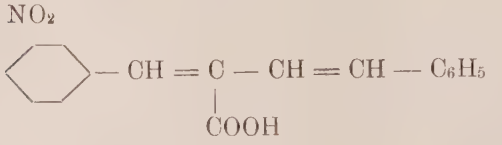
50 gr scharf getrocknetes phenylisocrotonsaures Natron werden mit 33 g Benzaldehyd und 50 g Essigsäureanhydrid 25 Minuten lang im Oelbade auf 130° bis 150° erhitzt. Bei ungefähr 100° beginnt bereits eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung. Zu der klaren braunroten Flüssigkeit gibt man Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und verdünnt das Ganze mit ungefähr 2 Liter Wasser, um das Natriumsalz der Dibenzalpropionsäure in Lösung zu bringen. Der ungelöst bleibende feste Kohlenwasserstoff wird erschöpfend ausgeaethert und die Säure in der Kälte mit conc. Salzsäure gefüllt. Die Dibenzalpropionsäure crystallisirt aus 86% Alcohol in gelben metallglänzenden Nadeln. Smp: 167°.

Es empfiehlt sich sehr, bei der Zugabe von Salzsäure zu der alkalischen Lösung der Dibenzalpropion-

1) Gazz. chim. XV, 105—107.

säure nicht im mindesten zu rühren, da die anfangs schmierige gelbe Füllung sich sonst zu einem einzigen grossen Klumpen zusammenballt, während im anderen Falle der Niederschlag fein verteilt bleibt und nach dem Festwerden gut ausgewaschen werden kann.

m Nitrodibenzalpropionsäure



Die Säure wurde dargestellt, um die Bromirungsprodukte ihres Esters zu untersuchen. Der Plan kam jedoch nicht zur Ausführung, weil die Dibenzalpropionsäure und ihre Derivate passendes Material zum Studium boten.

Die Darstellung der m Nitrodibenzalpropionsäure geschieht ganz analog derjenigen der Dibenzalpropionsäure. 6 g phenylisocrotonsaures Natron werden mit 5,5 g m Nitrobenzaldehyd und 6 g Essigsäureanhydrid 25 Minuten lang im Oelbade auf 130°—150° erhitzt. Die dunkle Reaktionsmasse wird mit Natronlauge und Wasser versetzt und zur Entfernung von Schmieren ausgeaethert. Die mit Salzsäure gefällte Säure wird zuerst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Sie stellt grüngelbe tafelförmige Krystalle dar. Smp. 156,5°. Die Ausbeute beträgt ca. 50% der Theorie.

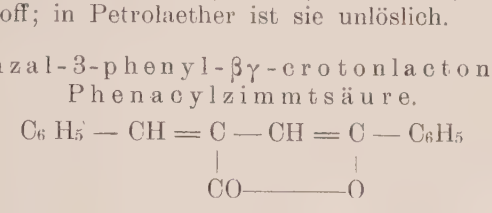
0,1884 g gaben 0,4792 g CO_2, entsprechend 0,13069 g C, und 0,0785 g H_2O, entsprehend 0,008722 g H.

0,1390 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 14,5° und 722,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_4$:	Gefunden:
C = 69,15 %	C = 69,36 %
H = 4,40 %	H = 4,62 %
N = 4,74 %	N = 4,73 %

Die Säure löst sich sehr leicht in Aceton, Aether, Eisessig, ferner in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in Petrolaether ist sie unlöslich.

1 Benzal-3-phenyl-βγ-crotonlacton und Phenacylzimmtsäure.



Durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Dibenzalpropionsäure in Chloroformlösung erhielt Thiele unter Verlust zweier Wasserstoffatome das Benzalphenylcrotonlacton. Er isolirte es nach dem Abdampfen des Chloroforms aus dem stark gelb gefärbten Rückstande durch Umkrystallisiren des letzteren aus sehr viel Aethylalkohol. Das Lacton tritt in 2 Modifikationen auf. Krystallisirt man es nämlich aus sehr viel Alkohol, — es ist darin schwer löslich — so erhält man es in prächtigen hellgelben Blättchen. Aus koncentrirterer Lösung dagegen krystallisirt es dunkelgelb in federförmigen Gebilden. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 150°. Die Ausbeute an Lacton beträgt nahezu 50% der Theorie.

Durch Verseifung des Benzalphenylcrotonlactons mit methylalkoholischem Kali stellte Thiele dann weiterhin die Phenacylzimmtsäure dar. Die Verseifungsmethode mit alkoholischem Kali brachte aber Nachteile mit sich; es trat dabei eine grosse Verschmierung ein, die Ausbeuten waren infolgedessen sehr schlecht, und reine Phenacylzimmtsäure konnte erst nach vieler Mühe erhalten werden.

Spaltet man jedoch den Laktonring mit Soda in verdünnter alkoholischer Lösung, so geht die Verseifung sehr glatt vor sich. Es tritt keine Verschmierung ein, und man bekommt die Phenacylzimmtsäure schon als Rohprodukt nahezu rein.

Zu einer gesättigten, kochenden Lösung von Benzalphenylcrotonlacton in Alkohol gibt man das gleiche Volumen einer ebenfalls heissen 5% wässerigen Sodalösung anfangs in kleinen, später in grösseren Portionen hinzu. Die Flüssigkeit wird dann noch solange erhitzt, bis die gelbe Farbe fast ganz verschwunden ist. Auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4 fällt die Phenacylzimmtsäure selbst aus der noch warmen Flüssigkeit fast quantitativ in weissen Flocken aus; sie setzt sich sofort klar ab und kann leicht abgesaugt werden. In der alkoholischen Flüssigkeit finden sich noch ca. 6% der gebildeten Phenacylzimmtsäure. Aus Benzol einmal umkrystallisirt stellt sie ein rein weisses Krystallpulver dar, das bei 171° unter Gelbfärbung schmilzt. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

Die Phenacylzimmtsäure zeigt, wie von Thiele konstatirt wurde, ein sehr charakteristisches Verhalten gegen Alkalien. In Soda löst sie sich farblos auf; gibt man aber Natronlauge hinzu, so tritt sofort eine intensive Gelbfärbung ein, die auf Zusatz von Chlorammoniumlösung wieder verschwindet.

Reduktion des Benzalphenylcrotonlactons in der Wärme zu Phenacylhydrozimmtsäure

$$C_6H_5 - CH_2 - CH(COOH) - CH_2 - CO - C_6H_5$$

Die Reduktion gelingt in der Wärme nur mit verkupferten Zinkspähnen und Eisessig. Reduktionsversuche mit Natriumamalgam, mit Zinkstaub und Eisessig, mit verkupfertem Zinkstaub und Eisessig ergaben in allen Fällen keine brauchbaren Resultate; man erhält dabei immer gelbe, nicht krystallisirende Schmieren.

Das Benzalphenylcrotonlacton wird also in ziemlich viel Eisessig durch Erwärmen gelöst und unter Zugabe von verkupferten Zinkspähnen ca. 3 Stunden unter dem Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die anfangs intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit wird beinahe farblos; es sind jedoch bis zu diesem Punkte verhältnismässig sehr viel

Zinkspähne erforderlich. Nach dem Absaugen von denselben wird mit viel Wasser verdünnt. Die Phenacylhydrozimmtsäure fällt anfangs milchig aus, wird aber nach kurzer Zeit und namentlich durch Schütteln und Rühren krystallinisch und kann am nächsten Tage leicht abgesaugt werden; sie stellt eine gelblich weisse, etwas schmierige Masse dann vor. Verwendet man beim Verdünnen der Eisessiglösung zu wenig Wasser, so wird in der konzentrirteren Essigsäure etwas Phenacylhydrozimmtsäure zurückgehalten, während dieselbe in sehr verdünnter Essigsäure und auch in Wasser ganz unlöslich ist. Es empfiehlt sich sehr, auf Einmal höchstens 5 g Lacton der Reduktion zu unterwerfen; bei grösseren Mengen muss man viel länger kochen, die Lösung entfärbt sich sehr schwierig und unvollständig, und überdies ist auch die Ausbeute schlechter. Den richtigen Reduktionsverlauf und dessen Beendigung kann man daran erkennen, dass die Eisessiglösung beim Verdünnen und Schütteln mit Wasser eine weisse flockige und keine gelbe schmierige Füllung gibt. Um das Rohprodukt zu reinigen, versetzt man es mit überschüssiger Sodalösung und aethert die sodaunlöslichen Nebenprodukte aus. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fällt die Phenazylhydrozimmtsäure in weissen dicken Flocken aus. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, stellt sie dann schöne weisse Nadeln dar. Smp. 169,5°. Die Ausbeute beträgt ca. 50% der Theorie.

0,1597 g gaben 0,4445 g CO_2, entsprechend 0,12122 g C, und 0,0883 g H_2O, entsprechend 0,0099 g H.

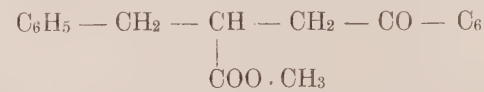
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 76,12 %	C = 75,90 %
H = 5,97 %	H = 6,14 %

Die Phenacylhydrozimmtsäure ist löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, in Petrolaether dagegen unlöslich. Kaliumpermanganatlösung wird durch Phenacylhydrozimmtsäure nach ca. einer Minute entfärbt.

Abgesehen von dem gelben schmierigen Nebenprodukt wurde bei der Reduktion stets in geringer Menge

ein weisser, sodaunlöslicher Körper beobachtet, welcher sich gesättigt verhält, in Alkohl sehr schwer löslich ist und daraus nach längerer Zeit in gequollenen Flocken krystallisirt, die dem Aluminiumhydroxyd ähnlich sehen. In der Hitze färbt sich der Körper gelb, dann braun, fängt über 210° unter Rotfärbung zu schmelzen an, schmilzt aber sehr unscharf. Er stellt offenbar ein unreines Polymerisationsprodukt dar.

Phenacylhydrozimmtsäuremethylester.

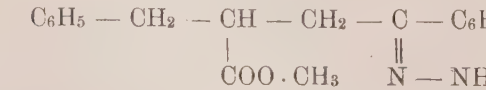


Er entsteht durch 5—6stündiges Kochen der Säure mit der ca. achtfachen Menge einer 3% methylalkoholischen Salzsäure. Ist die Esterifizirung beendet, dann wird die Flüssigkeit in viel überschüssige Sodalösung gegossen und der sich abscheidende Ester ausgeaethert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers hinterbleibt derselbe als feste gelbliche Masse. Der Ester crystallisirt aus Methylalkohol in schlecht ausgebildeten Prismen. Smp. 68,5°.

0,1942 g gaben 0,5437 g CO_2, entsprechend 0,148281 g C, und 0,1153 g H_2O, entsprechend 0,012811 g H.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C = 76,59 %	C = 76,35 %
H = 6,38 %	H = 6,59 %

Hydrazon des Phenacylhydrozimmtsäuremethylesters.



1 g Ester wird durch Erwärmen in 30 g Aethylalkohol gelöst und in der Kälte mit einer verdünnten essigsauren Phenylhydrazinlösung im Ueberschuss ver-

setzt. Nach kurzer Zeit beginnt schon in der Kälte die Abscheidung des Hydrazons in weisslichen Blättern, sie wird aber durch schwaches Anwärmen im Wasserbade und nachfolgende Kühlung ausserordentlich befördert; die ganze Flüssigkeit wird dann durch die voluminöse Füllung binnen wenigen Minuten zu einem Krystallbrei. Das Hydrazon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Es stellt herrliche weisse Nadeln dar, dis bei ca. 108° unter Gelbfärbung und schwacher Gasentwicklung schmelzen.

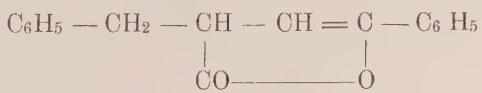
0,2146 g gaben 0,6072 g CO_2, entsprechend 0,1656 g C, und 0,1286 g H_2O, entsprechend 0,014288 g H.

0,1780 g gaben 12 ccm Stickgas bei 10° und 726,75 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden
C = 77,41 %	C = 77,16 %
H = 6,45 %	H = 6,65 %
N = 7,52 %	N = 7,71 %

Das Hydrazon ist nicht haltbar; es wird von Luftsauerstoff nach und nach oxydirt und färbt sich ganz braun. Eine alkoholische Lösung wird schon nach kurzer Zeit und noch rascher beim Eindampfen dunkel, und das Hydrazon krystallisirt dann nicht mehr in rein weisser Farbe aus.

Reduction des 1 Benzal-3-phenyl-βγ-crotonlactons in der Kälte zu dem labilen Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure. (1 Benzyl-3-phenyl-βγ-crotonlacton.)



2 g Benzalphenylcrotonlacton werden in 75 g Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und durch rasches Abkühlen wieder fein krystallinisch verteilt. Dazu gibt man 15 g einer 30% aethylalkoholischen Schwefelsäure

und dann unter ständiger Kühlung mit Eiswasser 11 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Die Krystalle gehen sehr schnell in Lösung und die intensiv gelbe Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit beinahe farblos. Man lässt noch $^1/_4$ Stunde in Eiswasser stehen, saugt vom Zinkstaub ab und verdünnt mit viel Eiswasser. Die weissgelbe Füllung wird ausgeaethert und der Aether mit Sodalösung durchschüttelt. Geringe Mengen von Phenacylhydrozimmtsäure, die sich immer bilden, werden dadurch entfernt. Der Aether hinterlässt nach dem Trocknen und Abdestilliren einen gelben Rückstand, der etwas schmierig ist. Wäscht man ihn jedoch mit wenig Methylalkohol, so hinterbleiben körnige hellgelbe Krystalle. Es ist unerlässlich, die Reduktion des Benzalphenylcrotonlactons in der Kälte vorzunehmen; denn schon bei etwas höherer Zimmertemperatur tritt eine fast vollständige Verschmierung ein. So kam mir z. B. bei den ersten Versuchen, als die Zimmertemperatur zufällig sehr nieder war, das Lacton ohne Schwierigkeit in die Hände; am nächsten Tage bei wenig höherer Zimmertemperatur konnte ich es absolut nicht mehr bekommen, bis ich die Reduktion unter Eiskühlung vornahm. Das labile Lacton krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, fast weissen dicken Nadeln. Smp. 100°—101°. Die Ausbeute an reinem Material beträgt annähernd 30% der Theorie.

0,1860 g gaben 0,5547 g CO_2, entsprechend 0,151282 g C, und 0,0987 g H_2O, entsprechend 0,010966 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,33
H = 5,60 %	H = 5,89 %

Nach der Raoult'schen Methode habe ich das Moleculargewicht des labilen Lactons der Phenacylhydrozimmtsäure bestimmt.

	I	II	III
Gewicht der Substanz:	0,1875 g	0,3893 g	0,1982 g
Gewicht des Eisessigs:	15,3162 g		17,6836 g
Depression d. Gefrierpunktes:	0,21°	0,45°	0,19°
Constante:		39	

Moleculargewicht des labilen Lactons:	Gefunden:		
250	I	II	III
	227	220	230

Das labile Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure ist leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol, fast unlöslich in Petrolaether.

Als Nebenprodukt bei der Reduktion tritt in geringer Menge wieder ein sodaunlöslicher gesättigter weisser Körper auf, der in Alkohol schwer löslich ist, über 200° unter Rotfärbung schmilzt und allem Anscheine nach identisch sein dürfte mit dem hochmolecularen Nebenprodukte, das schon bei der Darstellung der Phenacylhydrozimmtsäure erwähnt wurde. Der Körper lässt sich leicht entfernen, indem er teils beim Umkrystallisiren des Lactons als schwer lösliche Substanz abfiltrirt werden kann, grösserenteils aber erst nachträglich aus der Mutterlauge des Lactons krystallisirt.

In nicht unerheblicher Menge entsteht weiterhin eine gelbe, nicht krystallisirende Schmiere.

Reaktion des labilen Lactons der Phenacylhydrozimmtsäure.

a) Verhalten gegen $KMnO_4$ und Br.

Kaliumpermanganat wird bei Anwesenheit von einer Spur Soda durch das Lacton in der Kälte sofort entfärbt. Ebenso absorbirt das Lacton in Schwefelkohlenstofflösung Brom momentan unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

b) Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig.

Lässt man das Lacton mit Bromwasserstoff-Eisessig einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich nicht etwa ein Hydrobromid, sondern durch Spaltung des Lactonringes Phenacylhydrozimmtsäure. Das Lacton wurde zunächst in wenig Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit viel überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Die Lösung wird allmählig dunkelgelb und bei richtigen Concentrationsverhältnissen beginnt schon nach einigen Stunden die

Krystallisation der Phenacylhydrozimmtsäure. Bis zum nächsten Morgen hat sie sich dann in nahezu theoretischer Menge abgeschieden. Die Eisessiglösung gibt allerdings mit Wasser noch eine bräunlich gelbe Fällung; aus dieser konnte aber keine Phenacylhydrozimmtsäure mehr gewonnen werden. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die fast weissen Nadeln sind absolut bromfrei, glatt in Soda löslich, gesättigt und schmelzen bei 169,5°.

Um die Identität des Körpers mit Phenacylhydrozimmtsäure ganz ausser Frage zu stehen, wurde der Methylester desselben und daraus das Hydrazon gemacht. Ersterer krystallisirte aus Methylalkohol auch in schlecht ausgebildeten Prismen und schmolz bei 69°. Das Hydrazon wurde genau so hergestellt, wie auf Seite 40 angegeben ist. Es traten dabei dieselben Erscheinungen zu Tage. Das Hydrazon fiel in glänzenden Blättern aus und erfüllte durch seine voluminöse Füllung die ganze Flüssigkeit. Aus Alkohol krystallisirte es in schönen weissen Nadeln, die unter Gelbfärbung und Zersetzung bei ca. 108° schmolzen. Nach längerer Zeit färbte es sich auch braun.

c) Verhalten gegen Kali.

Das Lacton wird durch Kali zu Phenacylhydrozimmtsäure aufgespalten. Die Verseifung gelingt schon leicht mit 5% alkoholischem Kali; die Flüssigkeit färbt sich dabei braungelb und lässt sich alsbald mit Wasser klar mischen, wobei die Färbung wieder verschwindet. Beim Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 scheidet sich die Phenacylhydrozimmtsäure in weissen, voluminösen Flocken aus, die sich vollkommen klar absetzen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Methylalkohol um. Weisse Nadeln, glatt in Soda löslich, gesättigt, Smp. 169,5°—170°.

Der Methylester krystallisirt aus Methylalkohol in schlecht ausgebildeten Prismen. Smp. 69°. Das Hydrazon des Esters bildet sich wiederum sehr leicht mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung. Es fällt voluminös

in glänzenden Blättern aus und krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln. Unter Gelbfärbung und Gasentwicklung schmilzt es bei ca. 108°. Mit der Zeit verliert es auch seine weisse Farbe.

d) Verhalten gegen sehr verdünnte Salzsäure.

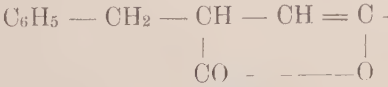
Kocht man damit das Lacton im Reagensrohr, so schmilzt es zunächst, wird aber bald darauf in der siedenden Flüssigkeit wieder fest und stellt dann nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol weisse Nadeln dar, die gesättigt sind, bei 169,5° schmelzen, glatt in Soda gehen und sich vollkommen mit Phenacylhydrozimmtsäure identifiziren.

e) Verhalten gegen Eisessig mit ganz wenig Wasser.

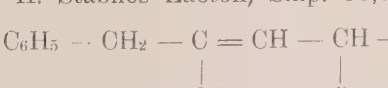
In Hinsicht auf die Bildung der Phenacylhydrozimmtsäure aus Benzalphenylcrotonlacton mit Eisessig und verkupferten Zinkspähnen ist das Verhalten des labilen Lactons gegen Eisessig interessant; es geht dadurch in Phenacylhydrozimmtsäure über. Das Lacton wird 1—2 Stunden unter dem Rückflusskühler mit Eisessig, dem ganz wenig Wasser zugesetzt ist, gekocht. Die gelbe Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, die flockige weisse Füllung dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Der Körper stellt weisse Nadeln dar, ist vollkommen sodalöslich, verhält sich gesättigt und schmilzt bei 169,5° bis 170°. Demnach wieder Phenacylhydrozimmtsäure.

Lactonisirung der Phenazylhydrozimmtsäure.

I. Labiles Lacton, Smp. 100,5°



II. Stabiles Lacton, Smp. 66,5—67°



I. Labiles Lacton — 1 Benzyl-3-phenyl-βγ-crotonlacton. Wird Phenacylhydrozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid übergossen, so tritt keine merkliche Lösung derselben ein, sowie man aber noch einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugibt, wird sie selbst bei Eiskühlung fast momentan unter Gelbfärbung gelöst. Die Phenacylhydrozimmtsäure wird dabei quantitativ verbraucht und in der Kälte grösstenteils in ihr labiles Lacton übergeführt. Auf 1 g Säure wurden ca. 10 ccm Anhydrid und 3—4 Tropfen konz. H_2SO_4 verwendet. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Wasser verdünnt und kräftig geschüttelt, um das Anhydrid zu zersetzen. Schliesslich wurde noch überschüssige Sodalösung hinzugegeben, welche aber keine Phenacylhydrozimmtsäure mehr aufnahm. Das labile Lacton scheidet sich als fester gelber Körper ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Aus Methylalkohol krystallisirt er in fast weissen, kleinen Nadeln. Smp. 100,5°. Die Ausbeute beträgt etwas über 50% der Theorie.

0,1769 g gaben 0,5289 g CO_2, entsprechend 0,144245 g C, und 0,0933 g H_2O, entsprechend 0,010366 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,54 %
H = 5,60 %	H = 5,86 %

Das labile Lacton löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petrolaether. Kaliumpermanganatlösung wird durch das Lacton in der Kälte sofort entfärbt, Brom wird momentan absorbirt unter Bromwasserstoff - Entwicklung. (Schwefelkohlenstoff-Lösung.)

Nach seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise ist das nach dieser Methode erhaltene labile Lacton vollkommen identisch mit dem Lacton, welches aus Benzalphenylcrotonlacton durch geeignete Reduktion erhalten wird. Vergleiche pag. 41.

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge des Lactons, die auch noch viel Schmiere enthält, krystallisirt

meist nach einem Tage noch eine kleine Menge eines weissen Körpers aus, der sodaunlöslich, gesättigt und schwer in Alkohol löslich ist; er schmilzt über 200° unter Rotfärbung. Vielleicht dürfte dieses Nebenprodukt wieder dasselbe sein, welches oben erwähnt wurde.

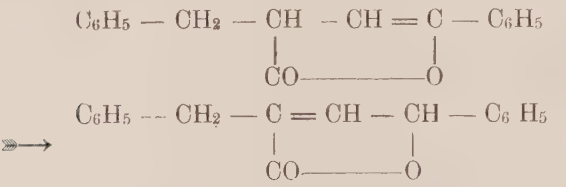
II. Stabiles Lacton. — 1 Benzyl-3-phenyl-$\alpha\beta$-crotonlacton. Die Phenacylhydrozimmtsäure wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Schwefelsäure nicht in ihr labiles, sondern in ihr stabiles Lacton übergeführt. 1 g Säure wurde mit 7 ccm Anhydrid $^3/_4$ Stunden unter dem Rückflusskühler im Sieden erhalten und war nach dieser Zeit vollständig verändert. Die Flüssigkeit färbte sich schon bald nach der Lösung der Phenacylhydrozimmtsäure gelb. Nach Zusatz von Wasser wurde kräftig geschüttelt und schliesslich überschüssige Sodalösung hinzugegeben. Das stabile Lacton fiel als gelbes Oel aus, das aber durch Eiskühlung bald fest wurde. Es löst sich sehr leicht in Aether, der nach dem Trocknen und Abdestilliren eine gelbe krystallinische Masse hinterlässt, die aus Ligroin umkrystallisirt wird. Dabei bleibt in geringer Menge ein gelblich-weisser Körper zurück, der an den Glaswänden anhaftet. Er ist sodaunlöslich, gesättigt, schwer löslich in Alkohol und schmilzt unter Rotfärbung bei 210°—220°. Er wird wohl mit den oben erwähnten Nebenprodukten identisch sein. Das rohe Lacton enthält auch etwas Schmiere und solange es durch Krystallisation nicht ganz davon befreit ist, hat es Neigung, aus seiner Lösung in Ligroin anfangs ölig herauszukommen und die Flüssigkeit dadurch zu trüben. Die Abscheidung verwandelt sich aber trotzdem bald in schöne Krystalle. In ganz reinem Zustande stellen dieselben langgestreckte farblose Blätter dar, die meist zu Büscheln oder ähnlichen Gebilden zusammentreten. Smp. 66,5°—67°. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie.

0,2106 g gaben 0,6292 g CO_2, entsprechend 0,1716 g C, und 0,1108 g H_2O, entsprechend 0,012311 g H.

Berechnet für: $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,48 %
H = 5,60 %	H = 5,84 %

Das stabile Lacton ist sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es verhält sich gegen $KMnO_4$ vollkommen als ungesättigter Körper, ist aber gegen Brom in der Kälte und Wärme beständig.

Umwandlung des labilen Lactons der Phenacylhydrozimmtsäure in das stabile.



Wird das labile Lacton mit Essigsäureanhydrid gekocht, so lagert es sich in die stabile Form um. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, dass 1 g labiles Lacton ungefähr 3 Stunden unter dem Rückflusskühler mit ca. 7 ccm Anhydrid gekocht wird. Lässt man abkühlen und längere Zeit stehen, so fällt in geringer Quantität derselbe sodaunlösliche, hochschmelzende, gesättigte Körper aus, der auch als Nebenprodukt bei der Lactonisirung der Phenacylhydrozimmtsäure in beiden Fällen auftritt. Die Flüssigkeit wird davon abgesaugt, mit Wasser und Sodalösung versetzt. Durch Kühlung wird die dunkelgelbe Fällung fest; sie wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Um die schmierigen Verunreinigungen zu entfernen, wäscht man das rohe Lacton vorsichtig mit sehr wenig gekühltem Methylalkohol, der alle gelbe Schmiere aufnimmt und fast weisses Lacton vom Smp. 65°—66° zurücklässt. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man schliesslich das stabile Lacton in denselben schönen blättrigen Krystallen, wie sie direkt aus Phenacylhydrozimmtsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen. Smp. 66,5—67°. Die Ausbeute an umgewandeltem Lacton beträgt über 40 %.

0,1414 g gaben 0,4224 g CO_2, entsprechend 0,1152 g C, und 0,0745 g H_2O, entsprechend 0,008277 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,45 %
H = 5,60 %	H = 5,85 %

Das Lacton entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan, ist aber gegen Brom in der Kälte und Wärme beständig.

Abschnitt II.

Dibenzalpropionsäuredibromid.

$$C_6H_5 - CHBr - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} = CH - CHBr - C_6H_5$$

Bei Einwirkung von Brom auf Dibenzalpropionsäure entsteht neben dem Benzalphenylcrotonlacton das Dibenzalpropionsäuredibromid, welches sich in den alkoholischen Mutterlaugen des Lactons befindet. Durch Krystallisation gelingt es nicht, das Dibromid von dem Lacton ganz zu befreien, denn letzteres haftet demselben sehr hartnäckig an und verunreinigt jede Krystallisation. Nach vielen Versuchen erhielt ich schliesslich analysenreines Dibromid auf folgende Weise:

Die aus der stark eingedampften alkoholischen Mutterlauge in derben Krystallwarzen abgeschiedene und intensiv gelbe Rohsäure wurde zunächst 1—2mal aus Benzol umkrystallisirt, um die Hauptmenge des gelben Benzalphenylcrotonlactons zu entfernen.

Letzteres ist in Benzol verhältnismässig leicht, die Säure dagegen schwer löslich. Die Krystallisation dauert 1—2 Tage und stellt ein ganz hellgelbes, körniges Pulver dar. Dieses wurde dann in sehr viel Aethylalkohol auf dem Wasserbade gelöst und heiss mit dem

annähernd gleichen Volumen kochenden Wassers vermischt. Die Säure fällt momentan als ein schmutzig weisses, nicht gelbweisses Pulver aus, das sich sofort absetzt, während die verdünnte alkoholische Flüssigkeit stark gelb gefärbt ist. Der Niederschlag wurde sofort abgesaugt. Je nach den Umständen führt man diese Phase der Reinigung 2mal aus. Zum Schluss wird 2—3mal aus Benzol umkrystallisirt. Das Dibenzalpropionsäuredibromid stellt hierauf ein schneeweisses Krystallpulver dar, das beim Erhitzen sich gelb färbt und bei 194° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmilzt. Der Schmelzpunkt darf jedoch nicht als konstant bezeichnet werden; er kann nach der Art des Erhitzens um 2°—3° variiren, da die Substanz bei der hohen Temperatur eine Zersetzung erleidet. Findet jedoch die Gasentwicklung bei wesentlich tieferer Temperatur statt, so bildet dies immerhin ein gutes Kriterium dafür, dass die Säure noch nicht ganz rein ist. Aus dem gesamten Bromirungsrückstand der Dibenzalpropionsäure, der ja auch das Benzalphenylcrotonlacton enthält, bekommt man ca. 33% rohes Dibromid. Bei der Reinigung geht infolge der Schwerlöslichkeit desselben wenig verloren.

0,1967 g gaben 0,3583 g CO_2, entsprechend 0,097718 g C, und 0,0656 g H_2O, entsprechend 0,007288 g H.

0,2406 g gaben 0,2214 g Ag Br, entsprechend 0,094212 g Br.

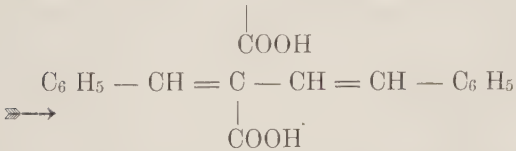
Berechnet für $C_{17}H_{14}Br_2O_2$:	Gefunden:
C = 49,75 %	C = 49,67 %
H = 3,41 %	H = 3,70 %
Br = 39,02 %	Br = 39,15 %

Das Dibromid ist in alkoholischer Lösung gegen $KMnO_4$ merkliche Zeit beständig; es absorbirt kein Brom. In Aceton und Aether löst es sich leicht, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Chloroform, in Petrolaether ist es unlöslich. Mit $KMnO_4$ in saurer Lösung oxydirt, tritt kein Geruch nach Benzaldehyd auf.

Das Dibromid geht durch Kochen oder längeres Stehen mit Soda in Benzalphenylcrotonlacton über, das dann aus der wässerigen Flüssigkeit ausfällt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in den charakteristischen gelben Blättern, ist bromfrei und schmilzt bei 150°. Beim Kochen mit Soda in verdünnter alkoholischer Lösung geht das Lacton in Phenacylzimmtsäure über, welche bei 171° unter Gelbfärbung schmilzt, ungesättigt ist und mit Alkalien die gelbe Farbreaktion zeigt.

Wird das Dibromid gleich von Anfang an mit Soda in verdünnter alkoholischer Lösung gekocht, so nimmt man zunächst eine Gelbfärbung ohne Füllung wahr, und nach kurzer Zeit ist die Lösung beinahe farblos. Fällt man hierauf mit Säure, so erhält man direkt Phenacylzimmtsäure in weissen Flocken: Smp. 171°, ungesättigt, Farbreaktion gegen Alkalien.

Reduction des Dibenzalpropionsäuredibromids mit Zinkstaub und Eisessig:



2 g Dibromid wurden in 100 g Eisessig durch Erwärmen gelöst und durch rasches Abkühlen wieder fein krystallinisch verteilt. Nach Zugabe von 10 g Zinkstaub liess ich die Mischung $1^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Eisessiglösung wurde nach dem Absaugen in viel Wasser gegossen und die gelbliche Fällung aus 86 % Alkohol umkrystallisirt. Der Körper stellte dann glänzende gelbe Nädelchen dar, war glatt sodalöslich, ungesättigt und vollkommen halogenfrei. Er schmolz bei 167,5° und war identisch mit Dibenzalpropionsäure.

0,1619 g gaben 0,4829 g CO_2, entsprechend 0,1317 g C, und 0,0855 g H_2O, entsprechend 0,0095 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,34 %
H = 5,60 %	H = 5,86 %

1-Brombenzyl-3-phenyl-α-crotonlacton.

Wie schon erwähnt, geht das Dibenzalpropionsäuredibromid mit überschüssiger Sodalösung unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Benzalphenylcrotonlacton über. (Natriumacetat wirkt ebenso.) Wendet man jedoch nur $^1/_2$ Molekül Soda auf 1 Molekül Säure an, sodass sich also ihr Natriumsalz in neutraler Lösung befindet, so spaltet sich unter Bildung von Bromlacton Bromnatrium ab. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, dass man 10 g Dibromid in 350 g Aethylalkohol durch Erwärmen löst und dann bei Zimmertemperatur eine Lösung von 3,5 g Krystallsoda in 125 g Wasser zugibt. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird allmählich gelb. Nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde gibt man nach und nach soviel Wasser hinzu, bis das Bromlacton sich in feinen gelblich-weissen Flittern abzuscheiden beginnt. Jedenfalls darf bei der Zugabe von Wasser keine plötzliche, bleibende Fällung entstehen. Zur Krystallisation lässt man nicht allzu lange stehen, weil sonst das Bromlacton zu sehr gelb gefärbt wird. Uebrigens ist die Abscheidung desselben in der Hauptsache bald beendet; ich habe nach ca. 1 Stunde immer annähernd 4,5 g Substanz erhalten. Die nachfolgenden gelben Füllungen enthalten nur noch geringe Mengen von Bromlacton neben Benzalphenylcrotonlacton und Dibenzalpropionsäuredibromid. Die weitere Reinigung geschieht dann so, dass man 1 g Bromlacton in 15 g Benzol bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens durch ganz schwaches Anwärmen auflöst. Von schwer löslicher Substanz, meist Dibromid, muss abfiltrirt werden. Zu der Benzollösung gibt man dann 50 g Petrolaether, worauf sich das

Bromlacton in rein weissen Blättchen abscheidet und die ganze Flüssigkeit erfüllt. Es krystallisirt auch aus Alkohol, doch ein hydroxylhaltiges Lösungsmittel, bei dem man gar noch Wärme anwenden muss, ist ungeeignet, da das Bromlacton mit Leichtigkeit Bromwasserstoff abspaltet und gelbes Benzalphenylcrotonlacton bildet; es wäre unmöglich, in einem solchen Falle ein ungefärbtes Bromlacton zu erhalten. Letzteres hat keinen konstanten Smp. Es färbt sich bei 120° intensiv gelb und schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 130°. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 60% der Theorie.

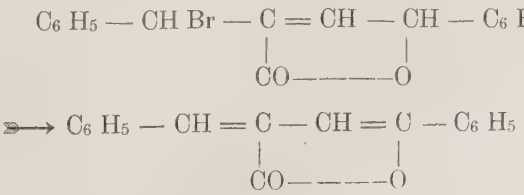
0,1844 g gaben 0,4184 g CO_2, entsprechend 0,114109 g C, und 0,0703 g H_2O, entsprechend 0,007811 g H.

0,2562 g gaben 0,1456 g Ag Br, entsprechend 0,061957 g Br.

Berechnet für $C_{17}H_{13}BrO_2$:	Gefunden:
C = 62,00 %	C = 61,87 %
H = 3,95 %	H = 4,23 %
Br = 24,31 %	Br = 24,18 %

Das Bromlacton verhält sich gegen $KMnO_4$ als ungesättigter Körper, ist nicht haltbar und färbt sich mit der Zeit infolge der Abspaltung von Bromwasserstoff gelb. In der Wärme oder im Exsiccator tritt diese Zersetzung rasch ein.

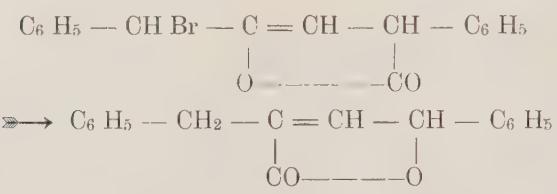
Uebergang des 1 Brombenzyl-3-phenyl-α-crotonlactons in 1 Benzal-3-phenyl-β-crotonlacton durch Bromwasserstoff-Abspaltung.



Das Bromlacton wird in Diaethylanilin durch Erwärmen gelöst und einige Minuten damit gekocht, wobei

die Lösung in kürzester Zeit sich merklich dunkel färbt. Beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 fällt ein fester gelber Körper aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aethylalkohol umkrystallisirt wird; er ist dann vollkommen halogenfrei, ungesättigt, sodaunlöslich und schmilzt bei 150°. Er stellt reines Benzalphenylcrotonlacton dar. Beim Kochen mit Soda in verdünnter alkoholischer Lösung gibt der Körper glatt Phenacylzimmtsäure. Diese schmilzt bei 171° unter Gelbfärbung, ist ungesättigt und gibt mit Natronlauge die intensive Gelbfärbung, welche auf Zusatz von Chlorammoniumlösung wieder verschwindet.

Reduction des Brombenzylphenyl-α-crotonlactons.



Die gewöhnliche Methode, Brom mit Hilfe von Zinkstaub und Eisessig gegen Wasserstoff auszutauschen, gab in diesem Falle kein brauchbares Resultat. Mit verkupferten Zinkspähnen war der Erfolg auch nicht besser. In allen Fällen entstanden nicht krystallisirende gelbe Schmieren, zu deren Bildung diese hochmolekularen Körper bei Gegenwart von Eisessig offenbar leicht hinneigen.

Dagegen gelingt die Reaktion leicht in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub. Man löst 1 g Bromlacton in 80 g Alkohol durch schwaches Erwärmen auf und gibt in der Kälte 20 g einer 9% aethylalkoholischen Salzsäure und 6 g Zinkstaub hinzu. Die Mischung wird stets in Eiskühlung gehalten. Nach $^1/_4$ Stunde saugt man ab und verdünnt mit Wasser. Die weisse milchige Füllung wird nach 1 Tage fest und kann abgesaugt werden. Ausaethern führt schneller zum Ziele.

ebenso die Zugabe von Sodalösung, da mit dem Zinkcarbonat das Lacton niedergerissen wird und nach dem Absaugen und Auflösen des Carbonats als gelbliche feste Masse auf dem Filter bleibt. Der Körper krystallisirt aus Ligroin in langgestrekten farblosen Blättern, die ganz genau das Aussehen des stabilen Lactons der Phenacylhydrozimmtsäure haben. Er ist auch ganz halogenfrei, sodaunlöslich, gesättigt und schmilz bei 67°. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie. Nimmt man Schwefelsäure statt der Salzsäure bei der Reduktion, so verläuft letztere in analoger Weise.

0,2178 g gaben 0,6493 g CO_2, entsprechend 0,177082 g C, und 0,1123 g H_2O, entsprechend 0,012477 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81,60 %	C = 81,30 %
H = 5,60 %	H = 5,72 %

Moleculargewichtsbestimmung.

	I	II
Gewicht der Substanz:	0,2184 g	0,4321 g
„ des Eisessigs:	19,8355 g	
Depression des Gefrierpunktes:	0,19°	0,38°
Constante:	39	
Berechnet:	Gefuuden:	
250	226	224

Der Körper ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, verhält sich gegen $KMnO_4$ ungesättigt, ist aber gegen Brom in der Kälte und Wärme beständig. Wie alle Eigenschaften mit denen des stabilen Lactons der Phenacylhydrozimmtsäure übereinstimmen, so beweisen auch die folgenden Reaktionen den nahen Zusammenhang des Körpers mit der Phenacylhydrozimmtsäure:

Behandelt man denselben mit Bromwasserstoff-Eisessig, so erhält man Phenacylhydrozimmtsäure. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Lacton wird zunächst in wenig Eisessig gelöst und dann mit Bromwasserstoff-Eisessig in starkem Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv gelb und bei geeigneter Konzentration scheidet sich die

Phenacylhydrozimmtsäure bald in Krystallen aus. Am nächsten Tage saugt man ab und wäscht mit Wasser gut aus. Die Eisessiglösung kann vernachlässigt werden, weil sie fast keine Säure mehr enthält, und weiter kein beachtenswerter Körper entsteht. Aus Methylalkohol krystallisirt die Säure in fast weissen Nadeln, die glatt in Soda gehen, bromfrei und gesättigt sind, und bei 169° schmelzen.

0,1487 g gaben 0,4145 g CO_2, entsprechend 0,113045 g C, und 0,0835 g H_2O, entsprechend 0,009277 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 76,12 %	C = 76,02 %
H = 5,97 %	H = 6,23 %

Mit 5% methylalkoholischem Kali spaltet sich das Lacton schwer auf; nimmt man dagegen 25% Kali, so geht die Reaktion ohne Schwierigkeit vor sich. Man braucht nur kurze Zeit zu kochen, bis sich die Flüssigkeit klar mit Wasser mischen lässt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht eine voluminöse weisse Füllung, die aus Methylalkohol in feinen weissen Nadeln krystallisirt. Smp. 169°. Die Säure ist gesättigt und charakterisirte sich als Phenacylhydrozimmtsäure durch ihren Methylester (Smp. 69°) und das Phenylhydrazon davon. (Smp. ca. 108°.)

Uebersicht über Darstellung und Eigenschaften der beiden Lactone der Phenacylhydrozimmtsäure:

I $C_6H_5 - CH_2 - CH - CH = C - C_6H_5$

$CO - - - - - O$

Labiles Lacton, Smp. 100° — 101°

II $C_6H_5 - CH_2 - C = CH - CH - C_6H_5$

$CO - - - - - O$

Stabiles Lacton, Smp. 67°

Darstellung:

I	II
1) Aus 1 Benzal-3-phenyl-βγ-crotonlacton durch Reduction in der Kälte pag. 41.	1) Direkt aus Phenacylhydrozimmtsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. pag. 47.
2) Aus Phenacylhydrozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure in der Kälte. pag. 46.	2) Aus dem labilen Lacton der Phenacylhydrozimmtsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. pag. 48.
	3) Durch Reduction von Brombenzylphenyl-α-crotonlacton pag. 54.

Eigenschaften:

1) Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht Phenacylhydrozimmtsäure.	1) Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht Phenacylhydrozimmtsäure.
2) Mit 5% alcoholischem Kali entsteht Phenacylhydrozimmtsäure.	2) Mit 5% alcoholischem Kali entsteht schwer Phenacylhydrozimmtsäure, leicht mit 25% Kali.
3) $KMnO_4$ wird sofort entfärbt.	3) $KMnO_4$ wird sofort entfärbt.
4) Brom wird schon in der Kälte unter Bromwasserstoff-Entwicklung absorbirt.	4) Brom wird weder in der Kälte noch in der Wärme absorbirt.
5) Durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure entsteht Phenacylhydrozimmtsäure.	5) Wird durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure nicht verändert.

Abschnitt III.

Einwirkung von Brom auf 1 Benzal-3-phenyl-$\beta\gamma$-crotonlacton:

Phenacylbromzimmtsäre.

$$C_6H_5 - CBr = C - CH_2 - CO - C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad COOH$$

Die Bromierung wird in Eisessig vorgenommen und auf 1 Molekül Benzalphenylcrotonlacton 1 Molekül Brom verwendet. Da die Phenacylbromzimmtsäure in der Hitze Bromwasserstoff abspaltet, vermeidet man am besten alle überflüssige Wärme. 5 g Lacton löst man auf dem Wasserbade in 100 g Eisessig und fällt es durch rasches, mässiges Abkühlen wieder teilweise als fein krystallinisches Pulver aus. Hierauf lässt man aus einer Bürette die berechnete Menge Brom (3,2 g = 1 ccm) langsam zutropfen. Dasselbe wird unter Bromwasserstoff-Entwicklung sofort absorbirt, und das abgeschiedene Lacton verschwindet in kurzer Zeit. Sobald die Reaktion beendet ist, giesst man die gelbe Flüssigkeit in viel Wasser; die Fällung ist anfangs schmierig, wird aber nach 1 Tage ganz fest und kann dann leicht von der geklärten Flüssigkeit abgesaugt werden. Während jedoch die Phenacylbromzimmtsäure rein weiss ist, hat die Fällung eine gelbe Farbe und ist nicht ganz sodalöslich. Direkte Krystallisationsversuche ergaben schlechte Resultate, die gelbe Verunreinigung muss vorher entfernt werden. Zu diesem Zwecke löst man das Rohprodukt zunächst in 100 g Benzol und fällt mit 300 g Petroläther; diese Manipulation muss noch einmal wiederholt werden, um die Säure einigermassen rein zu be-

kommen; sie ist dann ganz schwach gelb gefärbt und löst sich glatt in Soda. Krystallisirt man hierauf noch 1—2mal aus Benzol, so erhält man die Phenacylbromzimmtsäure in weissen Krystallwarzen. Sie schmilzt unter Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 137°; unmittelbar darauf wird sie wieder fest und schmilzt dann erst bei ca. 200° wieder. Die Ausbeute beträgt zwischen 45 –50% der Theorie.

0,1865 g gaben 0,4054 g CO_2, entsprechend 0,110563 g C, und 0,0694 g H_2O, entsprechend 0,007711 g H.

0,2170 g gaben 0,1193 g Ag Br, entsprechend 0,050766 g Br.

Berechnet für $C_{17}H_{13}BrO_3$:	Gefunden:
C = 59,12 %	C = 59,28 %
H = 3,76 %	H = 4,13 %
Br = 23,18 %	Br = 23,39 %

Die Phenacylbromzimmtsäure ist leicht löslich in Aether und Aceton, etwas schwerer in Benzol, Chloroform, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petrolaether. Sie entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte sofort, ist aber gegen Brom in der Kälte und Wärme beständig. Sie zeigt auch die Reaktion der Phenacylzimmtsäure gegen Alkalien. Im Soda löst sie sich klar auf und auf Zusatz von wenig Natronlauge wird die Lösung intensiv gelb. Gibt man sofort Chlorammonium hinzu, so verschwindet die Färbung augenblicklich. Die Reaktion unterscheidet sich jedoch in der Weise von der anderen, dass die Gelbfärbung auch ohne Zusatz von Chlorammonium nach kurzer Zeit verschwindet, was von einer Bromwasserstoff-Abspaltung herrührt.

Bromirung der Phenacylzimmtsäure:

Phenacylbromzimmtsäure.

Lässt man 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Phenacylzimmtsäure unter bestimmten Verhältnissen einwirken, so bekommt man ebenfalls die Phenacylbromzimmtsäure.

Die Reaktion geht aber leicht weiter und es ist daher noch mehr als im vorigen Falle geboten, alle unnötige Wärme auszuschliessen.

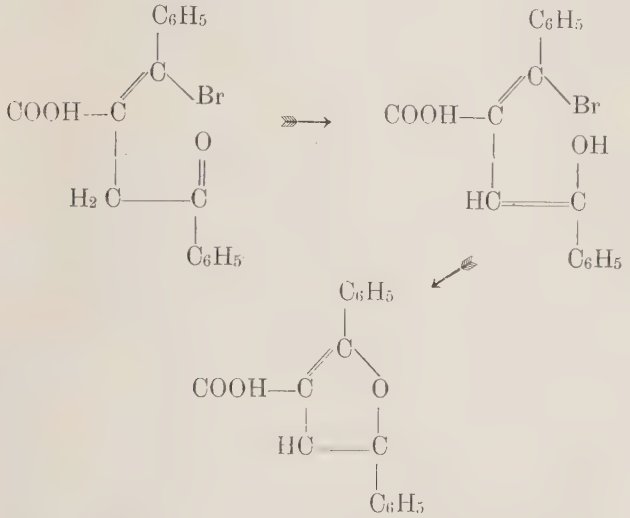
5 g Phenacylzimmtsänre löst man in 100 g Eisessig auf dem Wasserbade und kühlt hernach wieder ab. Aus einer Bürette wird dann die ganze berechnete Menge Brom langsam zugetropft. Die Absorption findet nicht momentan statt; wärmt man aber das Gemisch auf dem Wasserbade schwach an, so verschwindet bei 39° auf einmal das Brom unter schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbe Flüssigkeit sofort in viel kaltes Wasser gegossen. Die Fällung ist anfangs wieder schmierig, wird aber nach ca. 1 Tage auch fest, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das gelbe Rohprodukt wird analog der ersten Darstellung der Phenacylbromzimmtsäure 2mal aus seiner Benzollösung mit Petrolaether gefällt und dann einigemale aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man die Phenacylbromzimmtsäure wieder in rein weissen Krystallwarzen. Sie schmilzt unter Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 137°, wird gleich darauf wieder fest und schmilzt dann bei ca. 200°. Die Ausbeute beträgt annähernd 50% der Theorie.

0,2662 g gaben 0,1435 g Ag Br, entsprechend 0,061064 g Br.

Berechnet für $C_{17} H_{13} Br O_3$:	Gefunden:
Br. = 23,18 %	Br = 22,94 %

Die auf diese Weise hergestellte Phenacylbromzimmtsäure zeigt in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$, gegen Brom und Alkalien dieselben Eigenschaften wie die Phenacylbromzimmtsäure, die direkt aus Benzalphenylcrotonlacton und Brom erhalten wurde.

Uebergang der Phenacylbromzimmtsäre in αα′Diphenylfuran-β-carbonsäure.



Schon bei der Bromirung des Benzalphenylcrotonlactons und der Phenacylzimmtsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass man nach Umständen gar keine Phenacylbromzimmtsäure isoliren kann, sondern direkt eine hochschmelzende bromfreie Säure bekommt, die sich später als αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure erwies. Man braucht nur in Chloroformlösung heiss zu bromiren und nach dem Abdampfen des Chloroforms den schmierigen Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es findet dann eine anhaltende schwache Bromwasserstoff-Entwicklung statt, und krystallisirt man schliesslich aus Benzol, so erhält man die erwähnte bromfreie Säure. Die αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure hatte ich schon in den Händen, bevor ich sie kannte und ehe ich die Phenacylbromzimmtsäure erhielt. Dass letztere nur den Uebergang zur ersteren bildet, wurde alsbald klar. Die Phenacylbromzimmtsäure ist bei mittlerer Temperatur sehr beständig, beim Schmelzen spaltet sie jedoch Bromwasserstoff ab und geht dabei

in das Furanderivat über. Man kann sich davon schon beim Bestimmen des Schmelzpunktes im Capillarröhrchen überzeugen. Wie erwähnt, schmilzt sie unter Gelbfärbung und Zersetzung bei 137°, wird aber sofort wieder fest und schmilzt dann erst bei ca. 200°. Reine αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure schmilzt bei 217°.

Versuche, aus der Phenacylbromzimmtsäure mit Diaethylanilin Bromwasserstoff abzuspalten, hatten schlechte Erfolge; ebensowenig ergab das Erhitzen im Oelbade auf 150°—160° ein brauchbares Resultat. In letzterem Falle trat eine beträchtliche Verkohlung ein, weil die Säure nicht gleichmässig und schnell zum Schmelzen gebracht werden konnte. Dies scheint aber eine wesentliche Bedingung zu sein, um die Bildung des Furanderivates einigermassen glatt zu bewerkstelligen. Die besten Resultate erzielt man auch, wenn man die Phenacylbromzimmtsäure direkt über der freien Flamme im Reagensrohr erhizt. Man nimmt kleine Portionen zu ca. 2 g und erhitzt schnell, sodass das Ganze rasch und vollständig schmilzt. Es findet dabei eine heftige Bromwasserstoff-Entwicklung statt und gleich nach dem Schmelzen erstarrt der ganze Inhalt im Reagensrohr. Um die gebildete gelbe Schmiere zu entfernen, übergiesst man jeden Inhalt mit einigen ccm Benzol und kocht kurze Zeit; es ist nicht notwendig, dass eine vollständige Lösung eintritt; das Benzol nimmt trotzdem die Schmiere vollständig auf und nach einigen Stunden kann man einen verhältnismässig reinen Körper absaugen. Dieser wird mehrmals aus Benzol umkrystallisirt und eventuell mit Tierkohle entfärbt. Man erhält dadurch die αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure als rein weisses Krystallpulver, das vollkommen sodalöslich, absolut bromfrei, gesättigt ist und bei 217° schmilzt.

Man kann auch die Reindarstellung der Phenacylbromzimmtsäure aus Phenazylzimmtsäure oder Benzalphenylcrotonlacton umgehen, um direkt zu der αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure zu gelangen. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle ca. 40% der Theorie.

0,1254 g gaben 0,3558 g CO_2, entsprechend 0,097036 g C, und 0,0552 g H_2O, entsprechend 0,006133 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C = 77,27 %	C = 77,38 %
H = 4,54 %	H = 4,89 %

Die αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure geht durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkoholischer Lösung glatt in Benzoesäure über; letztere wurde identifiziert durch ihren Schmelzpunkt, 121° (aus Wasser weisse blättrige Krystalle), durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und durch ihren Aethylester.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff in der Phenacylbromzimmtsäure lässt sich auch mit Alkali erreichen; allerdings geht die Reaktion in diesem Falle nicht so gut. Ich habe die Säure zunächst in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder gefällt und dann mit wässerigem Kali versetzt. Es trat eine dunkelolive Färbung ein, die bis zum nächsten Tage in eine weissgelbe übergegangen war. Die Flüssigkeit hatte einen deutlichen Geruch nach Benzaldehyd. Mit verdünnter Schwefelsäure entstand eine gelbe wolkige Fällung, aus der ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol eine bromfreie, gesättigte Säure erhielt, die bei 217° schmolz und ohne Zweifel mit der αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure identisch war.

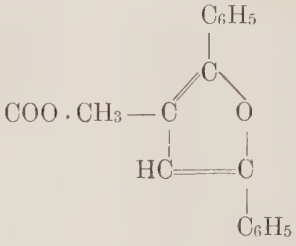
Von kalter Sodalösung wird die Phenacylbromzimmtsäure auch verändert; es entsteht dabei eine Säure, die nicht näher untersucht worden ist, aber bestimmt von der αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure verschieden ist.

Paal und Kapf[1]) haben aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure die αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure hergestellt und beschreiben ihre Säure folgendermassen: „Smp. 217°; eine neutrale Natriumsalzlösung gibt mit Quecksilberchlorid, Zinkacetat, Silbernitrat, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat weisse, flockige Fällungen, mit Ferrosulfat entsteht ein hellgrüner Niederschlag. Schmelzpunkt des Aethylesters 82°".

1) B. 21, 1489.

Die aus Phenacylbromzimmtsäure erhaltene bromfreie Säure zeigte durchweg dieselben Reaktionen, der Aethylester schmolz bei 81°.

Methylester der αα′Diphenylfuran-β-carbonsäure.



1 g Säure wurde mit 20 g einer 3% methylalkoholischen Salzsäure einen Tag lang unter dem Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit darauf in viel überschüssige Sodalösung gegossen, und der Ester, der nächsten Tag fest war, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er krystallisirt aus Ligroin in stark lichtbrechenden, blättrigen weissen Büscheln und schmilzt bei 63°.

0,1886 g gaben 0,5358 g CO_2, entsprechend 0,146127 g C, und 0,0873 g H_2O, entsprechend 0,0097 g H.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C = 77,69 %	C = 77,47 %
H = 5,03 %	H = 5,14 %

Sowohl der Methyl- wie auch der Aethylester lieferten beim Verseifen mit methylalkoholischem Kali in der Kälte wieder unveränderte αα′ Diphenylfuran-β-carbonsäure zurück.

Anhang.

Monobrombenzalphenylcrotonlacton.

Wie nachträglich bemerkt wurde, bildet sich bei der Bromirung des Benzalphenylcrotonlactons mit zwei Atomen Brom in Chloroformlösung bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser nicht Phenacylbromzimmtsäure, sondern ein ungesättigtes, bromhaltiges Lacton von der Formel $C_{17}H_{11}BrO_2$. Zu 5 g Benzalphenylcrotonlacton in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst wird in der Wärme 1 ccm Brom unter Ausschluss von Wasser (Chlorcalciumrohr) hinzugetropft. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rest im Exsiccator verdunstet. Durch Umkrystallisiren des gelben Rückstandes aus Alkohol erhält man das Monobrombenzalphenylcrotonlacton als gelbe Nadeln, die analysenrein bei 128,5 schmelzen, sodaunlöslich sind und sich am Lichte rotgelb färben. In den Mutterlaugen findet sich noch eine ganz erhebliche Menge eines sodaunlöslichen bromhaltigen Körpers, der viel heller gefärbt und gesättigt ist. Er konnte bis jetzt nicht rein erhalten und desshalb nicht näher untersucht werden.

0,2315 g gaben 0,5274 g CO_2, entsprechend 0,143836 g C, und 0,0739 g H_2O, entsprechend 0,008211 g H.

0,2526 g gaben 0,1468 g Ag Br entsprechend 0,062468 g Br.

Berechnet für $C_{17}H_{11}BrO_2$:	Gefunden:
C = 62,38 %	C = 62,13 %
H = 3,36 %	H = 3,54 %
Br = 24,46 %	Br = 24,73 %

Phenylacetyloxycrotonsäuredibromid.

$$C_6H_5 - CHBr - CHBr - \underset{\displaystyle O \cdot CO\,CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH$$

Lässt man Phenyloxycrotonsäuredibromid mit Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt nach 1—2 Tagen eine reichliche Abscheidung des Acetylderivates ein; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Es stellt einen weissen pulverigen Körper dar, der bei ca. 180° anfängt lachsfarben zu werden, sich dann allmählich rot färbt und schliesslich unter Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung bei 207° schmilzt. Der Smp. kann nach der Art des Erhitzens leicht höher oder niedriger gefunden werden.

0,1678 g gaben 0,2331 g CO_2, entsprechend 0,063573 g C, und 0,0469 g H_2O, entsprechend 0,005211 g H.

0,2160 g gaben 0,2125 g Ag Br entsprechend 0,090425 g Br.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_2O_4$:	Gefunden:
C = 37,89 %	C = 37,89 %
H = 3,16 %	H = 3,11 %
Br = 42,11 %	Br = 41,86 %

Dieselbe Acetylverbindung entsteht aus Phenyloxycrotonsäuredibromid mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 in der Kälte; sie zeigt dieselben Farbenerscheinungen beim Erhitzen und schmilzt, mit dem einen Acetylderivat verglichen, ganz gleich wie dieses.

0,2477 g gaben 0,2444 g Ag Br entsprechend 0,104 g Br.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_2O_4$:	Gefunden:
Br. = 42,11 %	Br = 41,99 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Joh. Thiele und unter dessen anregender und liebenswürdiger Leitung ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, ihm dafür meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. von Baeyer für das Interesse, das er stets für meine Arbeit hatte.